SAMMLUNG VIEWEG
TAGESFRAGEN AUS DEN GEBIETEN
DER NATURWISSENSCHAFTEN
UND DER TECHNIK

Heft 27

Die Farben der Mineralien

insbesondere der Edelsteine

Von

Dr. C. Doelter



FRIEDR. VIEWEG & SOHN BRAUNSCHWEIG



Die **„Sammlung Vieweg“** hat sich die Aufgabe gestellt, Wissens- und Forschungsgebiete, Theorien, chemisch-technische Verfahren usw., die im Stadium der Entwicklung stehen durch zusammenfassende Behandlung unter Beifügung der wichtigsten Literaturangaben weiteren Kreisen bekanntzumachen und ihren **augenblicklichen Entwicklungsstand zu beleuchten.** Sie will dadurch die Orientierung erleichtern und die Richtung zu zeigen suchen, welche die weitere Forschung einzuschlagen hat.

Verzeichnis der bisher erschienenen Hefte siehe 3. und 4. Umschlagseite.

Als Herausgeber der einzelnen Gebiete, auf welche sich die Sammlung Vieweg zunächst erstreckt, sind tätig und zwar für:

Physik (theoretische und praktische, und mathematische Probleme):

Herr Professor **Dr. Karl Scheel,** Physikal.-Techn. Reichsanstalt, Charlottenburg;

Kosmische Physik (Astrophysik, Meteorologie und wissenschaftliche Luftfahrt — Aerologie — Geophysik):

Herr Geh. Ober-Reg.-Rat Professor **Dr. med. et phil. R. Assmann** in Gießen;

Chemie (Allgemeine, Organische und Anorganische Chemie, Physikal. Chemie, Elektrochemie, Technische Chemie, Chemie in ihrer Anwendung auf Künste und Gewerbe, Photochemie, Metallurgie, Bergbau):

Herr Professor **Dr. B. Neumann,** Techn. Hochschule, Breslau;

Technik (Elektro-, Maschinen-, Schiffbautechnik, Flugtechnik, Motoren, Brückenbau):

Herr Professor **Dr.-Ing. h. c. Fritz Emde,** Techn. Hochschule, Stuttgart;

Biologie (Allgemeine Biologie der Tiere und Pflanzen, Biophysik, Biochemie, Immunitätsforschung, Pharmakodynamik, Chemotherapie):

Herr Professor **Dr. phil. et med. Carl Oppenheimer,** Berlin-Grunewald.

Die
Farben der Mineralien
insbesondere der Edelsteine

Von

Dr. C. Doelter

k. k. Hofrat, o. Professor der Mineralogie und Petrographie,
Vorstand des mineralogischen Instituts der Universität Wien

Mit zwei Abbildungen



Braunschweig
Druck und Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn
1915

Inhaltsverzeichnis.

Sechstes Hauptstück:

Siebentes Hauptstück:

Einleitung.

Von den Eigenschaften der Mineralien ist es namentlich die Farbe, welche neben Härte, Durchsichtigkeit, Glanz unsere Aufmerksamkeit besonders in Anspruch nimmt. Bei den Edelsteinen ist diese Eigenschaft nebst dem Glanz für die Schönheit von besonderer Bedeutung. Schon die Alten, die sich mit den Mineralien beschäftigten, haben dieser Eigenschaft großes Interesse entgegengebracht.

Für die Einteilung und Erkennung der Edelsteine ist die Farbe besonders wichtig. Daher hat man sich frühzeitig diesem Gegenstand zugewandt und später auch versucht, demselben wissenschaftlich näher zu treten. Zuerst beschäftigte man sich nur mit der rein physikalischen Seite dieser Fragen und erst vor verhältnismäßig kurzer Zeit hat man sich der chemischen Seite, nämlich der Natur des Färbemittels und der Entstehung der Farben zugewandt. Dieser Gegenstand soll uns hier besonders beschäftigen.

Seit einigen Jahren ist viel Licht in das interessante Problem der Entstehung der Mineralfarben gedrungen, besonders seit man die merkwürdige Eigenschaft des Radiums, dieses Stoffes, welcher in so vieler Hinsicht unsere physikalischen und chemischen Theorien beeinflußte, die Farben zu verändern kennen gelernt hat[1]). Ein anderer Wissenszweig, welcher scheinbar der Mineralogie fern zu liegen schien, der aber für diese Wissenschaft immer mehr an Bedeutung gewinnt, die Kolloidchemie[2]) hat auch hier eine Umwälzung hervorgebracht. Exakte physikalisch-chemische Studien, insbesondere viele Experimental-

[1]) C. Doelter, Das Radium und die Farben. Dresden 1910.
[2]) C. Doelter und F. Cornu, Kolloid-Zeitschr. 4, 275 (1909).

studien bringen uns dem Problem, welches die Natur der Färbemittel der Mineralien sei, immer näher, wenn wir auch hier, wie bei anderen Problemen, wohl noch am Anfang der Erkenntnis stehen. Zuerst glaubte man durch Erzeugung einer ähnlichen Farbe, wie man sie schon vor vielen Jahren in den Edelsteinimitationen herzustellen imstande war, die Frage bereits gelöst zu haben, doch erwies sich dies als irrige Voraussetzung, und es ergaben sich schon in der Fragestellung große Schwierigkeiten; es mußten namentlich die Untersuchungsmethoden erst neu gefestigt werden, um den einschlägigen Fragen näher zu treten.

Das Thema der Mineralfarben gliedert sich nach dem jetzigen Stande unserer Kenntnisse folgendermaßen:

1. Unterscheidung eigenfarbiger und fremdfarbiger (gefärbter) Mineralien. 2. Zustandekommen der Farbe und Verschiedenheit der Färbung in verschiedenen Richtungen eines Kristalles. 3. Die Pigmente der Mineralien. 4. Untersuchungsmethoden, die Natur des Färbemittels betreffend. 5. Organische und anorganische Färbemittel. 6. Die Veränderung der Farben durch Temperaturveränderung. 7. Veränderungen der Farben durch Strahlung. 8. Veränderung der Farben durch chemische Einwirkung. 9. Nachahmung der Farben auf künstlichem Wege bei synthetisch dargestellten Mineralien, insbesondere bei Edelsteinen. 10. Die Entstehung der Farben in der Natur.

Von diesen Gesichtspunkten aus sollen die verschiedenen Fragen hier behandelt werden.

Viele der aufgeworfenen Fragen sind gegenwärtig nur andeutungsweise zu beantworten, aber immerhin haben die neuen Methoden, namentlich die auf Radioaktivität, Spektralanalyse, Kolloidchemie sich stützenden, großen unerwarteten Erfolg gebracht und uns der Lösung der Probleme genähert.

Möge diese kleine Schrift das Interesse für die Farben weiter erregen und zu neuen Forschungen anregen.

Erstes Hauptstück.

Eigenfarbige und fremdfarbige Mineralien.

Schon frühzeitig zeigte es sich, daß eine Anzahl von Mineralien immer dieselbe Farbe zeigt, während andere, auch in Kristallen, sehr verschiedene Farben aufweisen. Man unterschied daher eigenfarbige (idiochromatische) und fremdfarbige (allochromatische) Mineralien, welche wir hier betrachten wollen. Vorerst sind jedoch noch einige einleitende Bemerkungen nötig.

Untersuchung der Farbentöne.

Insbesondere bei Edelsteinen ist es wichtig, die Farbentöne genauer zu bestimmen. Schon aus praktischen Gründen ist dies wünschenswert, da der Wert der Edelsteine sehr von dem Farbenton abhängig ist, aber auch bei rein wissenschaftlichen Untersuchungen ist diese Bestimmung wichtig, insbesondere bei den später zu besprechenden künstlich erhaltenen Farbenveränderungen.

Das genaueste Mittel, bei durchsichtigen Farben anwendbar, ist die Beobachtung der Absorptionsspektra. Dazu dient das Spektroskop. Die Mineralogen gebrauchen, namentlich bei Gesteinsbestandteilen, das Okularspektroskop, welches in ein Mikroskop eingeschaltet wird. Am gebräuchlichsten ist bei Mineralien das von E. Leitz konstruierte, welches wie ein gewöhnliches Okular in den Tubus des Mikroskops eingeschaltet wird. So kann man diesen kleinen Apparat auch zur Bestimmung mancher Mineralien verwenden, wie z. B. beim Monazit (Yttriumphosphat), welcher Neodym enthält, dessen charakteristische Absorptionsstreifen im Gelb erscheinen, während das ebenfalls vorkommende Praseodym im Blau den Monazit bestimmen lassen. Näheres über die Konstruktion des Apparates siehe bei E. A. Wülfing[1]).

[1]) E. A. Wülfing und H. Rosenbusch, Mikrosk. Physiographie der Mineralien, I, 1, S. 348. Stuttgart 1904.

Bei Edelsteinen ist die Anwendung des Spektroskops noch wenig gebräuchlich, doch dürften genaue Untersuchungen damit viel Licht über die Färbemittel bringen.

Die Raddesche Farbentafel. Zur Bestimmung der Farben der Edelsteine und auch anderer Mineralien ist die internationale Farbentafel von Radde sehr zweckmäßig, sie enthält in ihrer großen Ausgabe 42 Farbentöne, welche in Grundfarben und Übergangsfarben zerfallen. Die Grundfarben sind: 1. Zinnober, 4. Orange, 7. Gelb, 10. Gelbgrün, 13. Grasgrün, 16. Blaugrün, 19. Blau, 22. Violett, 25. Purpur, 28. Karmin, 31. Neutralbraun, 32. Zinnoberbraun, 33. Braun, 34. Orangegrau, 35. Gelbgrau, 36. Gelbgrüngrau, 37. Grüngrau, 38. Blaugrüngrau, 39. Blaugrau, 40. Violettgrau, 41. Purpurgrau, 42. Karmingrau.

Die übrigen Nummern sind die Übergangsfarben, so zwischen 1 und 4 die Übergänge erster und zweiter Übergang von Zinnober und Orange usw. Außerdem ist jede Grundfarbe wie auch jede Übergangsfarbe in 23 Intensitätsstufen eingeteilt, von der stärksten Intensität, also der dunkelsten Färbung, zur schwächsten Intensität, also zur hellsten der betreffenden Farbe. Um eine Farbe zu bezeichnen, gibt man die Grundfarbe bzw. die Übergangsfarbe an und außerdem noch die Intensitätsstufe. So würde 16^{m} einen Farbenton bezeichnen, welcher die Grundfarbe 16, blaugrün, zeigt und dabei die 15. Intensitätsstufe aufweist.

Diese Tafel ist für Edelsteine sehr praktisch, leider ist sie im Buchhandel vergriffen und eine neue Ausgabe davon nicht erschienen.

Beim Studium der Farbenveränderung durch Strahlen, durch Temperaturveränderung oder durch chemische Einwirkung ist die Benutzung der Farbentafel, wo eine spektroskopische Untersuchung nicht durchführbar ist, auch zweckmäßig. In diesen Fällen wird man auch, wo es angängig ist, das zu untersuchende Objekt nur zum Teil der betreffenden Einwirkung aussetzen und den anderen Teil zum Vergleich abtrennen und zurückbehalten.

Über die Entstehung der Farbe soll auf die Lehrbücher der Physik verwiesen werden. Wichtig ist für uns der Extinktionskoeffizient, welcher für die Charakteristik der Farbe maßgebend ist. Das Beersche Gesetz besagt, daß unter gleichen Lichtschwächungsverhältnissen die Schichtdicken der Lösungen mit gefärbter Substanz umgekehrt proportional ihrer Konzentration sind. Eine Anwendung auf feste Lösungen steht aus und wäre bei isomorphen Mischkristallen und Gläsern zu führen.

Pleochroismus.

Bekanntlich zerfallen die Kristalle in isotrope und anisotrope. Bei den ersteren sind die optischen Eigenschaften in allen Richtungen gleich, während bei den letztgenannten die optischen Eigenschaften vektorielle sind. Daher wird sich die Farbe bei isotropen mit der Richtung nicht ändern, und diese werden bei gleichmäßiger Dicke dieselbe Absorption, daher auch denselben Farbenton zeigen. Anders bei den anisotropen Kristallen. Die Absorptionsfläche ist bei den ersteren eine Kugel, bei den anisotropen ein Ellipsoid, und zwar bei den optisch einachsigen, zu welchen die tetragonalen und hexagonalen (trigonalen) Kristalle gehören, ein Rotationsellipsoid, dessen Rotationsachse die optische Achse des Kristalles ist, während bei den zweiachsigen Kristallen die Absorptionsfläche ein dreiachsiges Ellipsoid ist, dessen drei Achsen die Schwingungsrichtungen oder Absorptionsachsen sind[1].

Anisotrope Kristalle zeigen im allgemeinen in verschiedenen Richtungen verschiedene Farben. Für verschiedene Farben von verschiedener Wellenlänge ist nicht nur die Größe der Absorptionsfläche verschieden, sondern auch ihre Gestalt, also der Absorptionskoeffizient. Bei einachsigen Kristallen werden alle Strahlen, deren Schwingungsrichtungen denselben Winkel mit der optischen Achse bilden, die gleiche Absorption für jede einzelne Farbe erleiden, dagegen werden Strahlen, welche verschiedene Winkel mit der optischen Achse bilden,

---

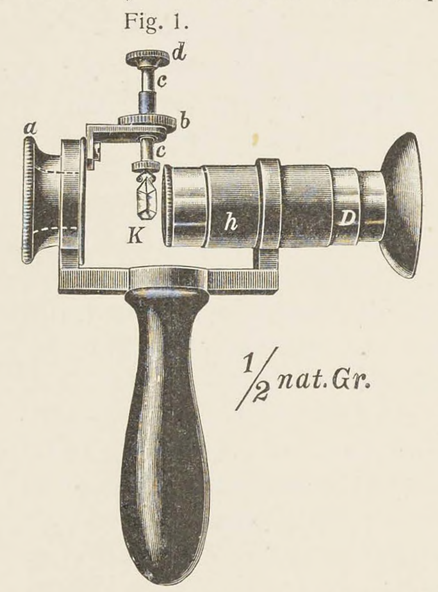
[1]) Siehe P. Groth, Physik. Kristallographie, I, S. 164. Leipzig 1905. Siehe dort über Absorptionsfläche, Absorptionsachsen.

auch verschiedene Absorption und daher verschiedene Farben zeigen.

Auf diesem Verhalten beruht der Pleochroismus der Mineralien. Dieser ist eine sehr wichtige Eigenschaft, welche für viele derselben zur Unterscheidung besonders wichtig ist. Dies gilt namentlich für die Edelsteine, welche sich durch ihren Pleochroismus in vielen Fällen unterscheiden lassen.

Dichroskopische Lupe. Die Unterschiede der Farben treten viel kräftiger hervor, wenn es gelingt, die beiden Strahlen, aus welchen die Körperfarbe zusammengesetzt ist, voneinander zu trennen. Es wird dies am einfachsten dadurch bewerkstelligt, daß man das Licht, welches den zu untersuchenden Kristall passiert hat, durch eine kleine viereckige Öffnung in ein Kalkspatrhomboeder leitet und zwischen dem Auge und dem Kalkspat eine plankonvexe Linse anbringt. Man wird zur Beobachtung einen z. B. einachsigen Kristall vor die viereckige Öffnung halten; so erhält man zwei Bilder von verschiedener Farbe. Jedesmal wenn die optische Achse des zu untersuchenden Kristalles einer der Schwingungsrichtungen der beiden im Kalkspat sich fortpflanzenden Strahlen parallel ist, zeigt das eine Bild die Farbe der ordentlichen, das andere die Farbe der außerordentlichen Strahlen. Bei den einachsigen Kristallen werden die Bilder in der Richtung der optischen Achse gleiche sein, was in keinem Falle bei den zweiachsigen zutrifft.

Fig. 1.



Eine Verbesserung der dichroskopischen Lupe zur Untersuchung der Edelsteine habe ich angebracht (s. Fig. 1). Diese Verbesserung hat den Zweck, den geschliffenen Edelstein in

zwei senkrecht zueinander liegenden Drehungsachsen in allen Richtungen untersuchen zu können.

Besonders starken Pleochroismus zeigen unter den Edelsteinen die einachsigen Mineralien: Smaragd, Rubin, Cordierit (Wassersaphir). Die Quarzvarietäten sind nicht merklich dichroitisch. Der Pleochroismus kann oft bei Edelsteinen zur Unterscheidung von Steinen im geschliffenen Zustande angewandt werden, da andere Eigenschaften bei solchen oft viel schwerer zu beobachten sind. So unterscheidet man Balasrubin, welcher zu den isotropen Spinellen gehört, vom einachsigen Rubin, ebenso grünen isotropen Granat von Smaragd und Chrysoberyll.

Künstlicher Dichroismus. Durch Druck entsteht manchmal bei sonst nicht pleochroitischen Mineralien Pleochroismus. So konnte F. Cornu durch Pressen bei Steinsalz, einem isotropen Mineral, Dichroismus beobachten. Farblose Mineralien können auch durch Färbemittel, mit welchen sie getränkt waren, bisweilen den Pleochroismus zeigen.

Es ist zu beachten, daß allochromatische Mineralien nur dann Pleochroismus zeigen, wenn das Kristallmolekül mit dem Molekül des Farbstoffs in inniger Vereinigung sich befindet. Ist dies nicht der Fall, so tritt die Erscheinung nicht auf. Dies ist z. B. der Fall, wenn Zeolithe entwässert und mit Farbstoff getränkt wurden, wie es G. Friedel[1]) und P. Gaubert[2]) durchführten.

Scheinbare Veränderung der Farben. Bei verschiedener Beleuchtung zeigen manche Edelsteine verschiedene Farbe, was nicht mit der wirklichen Veränderung derselben, welche wir ausführlich später besprechen werden, verwechselt werden darf. Auch hat die Erscheinung mit dem Pleochroismus nichts zu tun. Am stärksten tritt diese Erscheinung bei der Varietät des Chrysoberylls, dem Alexandrit, auf. Dessen Farbe ist im Tageslicht grün, im Dunkeln bei künstlicher Beleuchtung himbeerrot.

---

[1]) G. Friedel, Bull. soc. min. **19**, 117 (1896).
[2]) P. Gaubert, ibid. **26**, 178 (1903).

Auch andere Edelsteine zeigen derartige, wenn auch nicht so prägnante Farbenunterschiede, so der Amethyst und der violette Korund. Bekannt ist, daß gelbe Diamanten bei Kerzenlicht farblos erscheinen, während sie im Bogenlicht ihre wirkliche gelbe Farbe zeigen[1]).

Untersuchung undurchsichtiger Mineralien. Weniger wichtig ist es für uns, die undurchsichtigen Mineralien auf ihre Färbung zu untersuchen, aber auch diese Untersuchung ist, wenn auch nicht für die Edelsteine, welche nicht in diese Kategorie gehören, von Belang. Es gibt da verschiedene Hilfsmittel, von welchen erwähnt sei die Methode von A. v. Inostranzeff[2]), welcher sich zweier nebeneinander stehender Mikroskope bedient, in welchen die Okulare durch zwei reflektierende Prismen ersetzt sind. Unter das eine Mikroskop legt man das zu untersuchende Mineral, unter das zweite ein Vergleichsobjekt, wobei man ein kreisförmiges Bild erhält, welches in der Mitte geteilt ist und dessen eine Hälfte das Bild in dem einen, das andere in dem zweiten Mikroskop zeigt.

Zur Beleuchtung mit auffallendem Licht dienen Apparate, welchen das Prinzip des Gaußschen Okulars zugrunde liegt. Die verschiedenen Vorrichtungen sind bei E. A. Wülfing beschrieben[3]).

Für Erze hat J. Königsberger einen Apparat ersonnen, bei welchem ein Abbescher Vertikalilluminator angebracht ist. Siehe auch die Untersuchungsmethode von J. Joly[4]). Endlich ist auf das metallographische Mikroskop von C. Reichert hinzuweisen[5]).

Eine Verbreiterung dieses Gegenstandes würde uns jedoch zu weit führen.

---

[1]) M. Bauer, Edelsteinkunde, S. 70. Leipzig 1909.
[2]) A. v. Inostranzeff, N. J. Min. etc. II, S. 94 (1885).
[3]) E. A. Wülfing, l. c., S. 350.
[4]) J. Joly, Proc. Roy. Soc. Dublin **9**, 485 (1901); **10**, 1 (1903).
[5]) Montan. Rundschau Nr. 3. Wien, Februar 1912.

Idiochromatische Mineralien.

Eine Anzahl von Mineralien zeigt in allen ihren Vorkommen stets dieselbe Färbung, und man kann sagen, daß diese Farbe, welche offenbar ein Resultat der besonderen chemischen Zusammensetzung sowie der Kristallstruktur ist, eine charakteristische Eigenschaft des betreffenden Stoffes ist. Nur wenn der Stoff gepulvert wird, ändert sich die Farbe; man hat diese Pulverfarbe auch Strichfarbe genannt, weil sie am leichtesten sich zeigt, wenn man den betreffenden Kristall auf einer harten Fläche, als welche gewöhnlich eine Platte von hartem Biskuitporzellan gebräuchlich ist, streicht. Doch gibt es auch Mineralien, welche als Strichfarbe dieselbe Farbe zeigen, wie in Kristallen oder Bruchstücken. Die Farbe letzterer nennt man zum Unterschiede von der Strichfarbe die Körperfarbe, und mit dieser wollen wir uns hier fast ausnahmslos beschäftigen.

Einige Beispiele solcher eigenfarbigen Mineralien sind Schwefel, Rotbleierz (Chromsaures Bleioxyd), Gold in Kristallen, Manganoxydulcarbonat oder Rhodochrosit, Schwefelkies und viele andere. Die Farbe ist stets dieselbe, sie ist also abhängig von der chemischen Zusammensetzung dieser Körper. Aber noch ein zweiter Faktor bedingt diese Farbe, nämlich die Kristallstruktur, was daraus hervorgeht, daß bei allotropen oder polymorphen Kristallarten die Farbe wechselt.

Unterschiede der Farben bei allotropen und polymorphen Kristallarten. Manche Stoffe haben die Eigenschaft, sowohl im kristallisierten, als auch im amorphen Zustande vorzukommen, und ich bezeichne dieses Verhältnis als Allotropie. Bei Elementen hat man dies am häufigsten beobachtet, so bei Schwefel, Phosphor, und bei diesen hat man auch diese Eigenschaft besonders früh wahrgenommen. Aber auch viele Verbindungen, wie Antimonsesquisulfid, kommen im kristallisierten, wie im amorphen Zustande vor und verändern dann ihre Farbe. Diese Tatsache ist unbestritten, wobei es allerdings vorkommen kann, daß der Unterschied in der Farbe nicht so prägnant ist, wie bei den angezogenen Beispielen. Man hat allerdings in den letzten Jahren

die Ansicht über die großen Unterschiede zwischen amorphem und kristallisiertem Zustand geändert, und manche Forscher, wie namentlich P. v. Weimarn[1]) haben die Behauptung aufgestellt, daß amorphe Körper nur sehr fein verteilte kristalline Körper seien. Die Frage, ob der amorphe Zustand ein besonderer Aggregatzustand sei, oder ob er nur ein Scheinzustand sei, ist noch nicht gelöst. Hier soll auf die einschlägigen Werke von P. v. Weimarn[2]) bezüglich dieser wichtigen Frage hingewiesen werden. Wären, was allerdings noch keineswegs sichergestellt ist, die von dem genannten Forscher aufgestellten Ansichten richtig, so hätte man in dem Unterschied der Farben der betreffenden Modifikation dasselbe Phänomen, wie bei der Farbenveränderung kolloider Lösungen, welche ihren Grund in dem verschiedenen Dispersitätsgrad haben. Namentlich R. Zsigmondy hat sich bei Goldlösungen mit diesen Erscheinungen bei Lösungen eingehend beschäftigt.

Ferner ist es eine bekannte Tatsache, daß polymorphe Kristallarten, welche sich also durch ihre kristallographischen und physikalischen Eigenschaften, nicht aber durch ihre empirische chemische Formel unterscheiden, sehr häufig Farbenverschiedenheiten zeigen. So ist der Kohlenstoff als Graphit schwarz, der oktaedrische Kohlenstoff farblos. Solche Farbenunterschiede beobachtet man sowohl bei Elementen, als auch bei Verbindungen. Ein Eingehen auf diesen Gegenstand, welcher hinlänglich bekannt ist, erscheint hier nicht notwendig. Bemerkt sei nur, daß es auch polymorphe Körper gibt, welche dieselbe Farbe zeigen, z. B. Schwefelkies (regulär pentagonal hemiedrisch) und Markasit (rhombisch holoedrisch).

Graphite (C) black
Diamond (C) clear

Chemische Konstitution und Farbe.

Die Farbe hängt jedenfalls von der chemischen Konstitution einer Verbindung ab, nebst der Abhängigkeit von der empirischen Zusammensetzung, wie sie durch die gewöhnliche Formel ausgedrückt wird. Der Beweis dafür, daß die chemische

---

[1]) P. v. Weimarn, Dispersoidchemie. Dresden 1911.

[2]) Derselbe, Die Lehre von den Zuständen der Materie. Dresden 1914.

Konstitution maßgebend sei, zeigt sich dadurch, daß chemisch isomere Körper, welche sich also bei gleicher empirischer Formel durch verschiedene Konstitution unterscheiden, verschiedene Farbe zeigen, wie dies auch bei polymorphen Stoffen zutrifft.

Untersuchungen über die Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung von der Farbe liegen in großer Anzahl vor, aber fast ausschließlich bei organischen Körpern. So zeigten G. Krüss und S. Oeconomides[1], daß die Einführung eines Atoms Brom in den Benzolkern kaum eine Änderung der das Licht absorbierenden Eigenschaften des Indigo hervorruft, während die Einführung eines zweiten Atoms Brom eine derartige Veränderung hervorrief, wie sie der Einführung einer Methylgruppe entspricht, und wohl nicht nur den Eigenschaften des Broms als solchen, sondern auch seiner zur Imidogruppe benachbarten Stellung zuzuschreiben ist. G. Krüss[2]) und M. Althausen und G. Krüss[3]) zeigten, daß fast ohne Ausnahme durch Einführung von Methyl, Äthyl, Oxymethyl wie auch durch die Carboxylgruppe eine Verschiebung der Absorptionsstreifen gegen das blaue Ende des Spektrums auftritt, sowie in einer organischen Verbindung ein Atom Wasserstoff durch die Nitro- oder Amidogruppe ersetzt wird.

E. Kock[4]) bestätigte den Satz von G. Krüss. Weitere Untersuchungen sind von H. Kaufmann[5]) und vielen anderen später ausgeführt worden. Ein Eingehen auf diese Arbeiten und deren Resultate liegt außerhalb des Rahmens dieser Schrift. Es sei auf das Werk von H. Ley[6]) hingewiesen.

Die Arbeiten bestätigen im allgemeinen die R. Nietzkische[7]) Regel, daß die Farbstoffe einfachster Konstitution gelb

---

1) G. Krüss und S. Oeconomides, Berliner Ber. **16**, 2051 (1883).

2) G. Krüss, Zeitschr. f. phys. Chem. **2**, 312 (1899); Berl. Ber. **18**, 1426 (1885).

3) M. Althausen und G. Krüss, Berl. Ber. **22**, 2065 (1889).

4) E. Kock, Wiedemanns Ann. **32**, 167 (1888).

5) H. Kaufmann, Über den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution in Ahrens' Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge, Bd. 9.

6) H. Ley, Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution. Leipzig 1911.

7) R. Nietzki, Verh. d. Ver. zur Förderung des Gewerbefleißes **58**, 231 (1879).

sind und daß bei zunehmendem Molekulargewicht diese Farbe allmählich in Rot, Violett und Blau übergeht.

Hier sei noch der Satz von W. Ostwald bemerkt, wonach die Absorptionsspektren der verdünnten Lösungen verschiedener Salze mit gleichem farbigen Ton identisch sind. Dieser Satz könnte auf isomorphe Mischungen (vgl. S. 15) angewandt werden (vgl. auch Hantzsch, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **41**, 2116).

Da über die chemische Konstitution der Mineralien, insbesondere über deren wichtigste Gruppe, die Silikate, nur wenig bekannt ist und wir hier nur in den ersten Anfängen der Erkenntnis stehen, können wir um so weniger über den Zusammenhang von Farbe und Konstitution Bestimmtes aussagen. Wir wissen nur, daß der Eintritt gewisser Metalle und die Ersetzung gewisser Metalle durch andere, bestimmte Farben hervorbringt; so sind Manganoxydulsalze rosenrot, Lithiumsalze pfirsichblütenfarbig, Eisenoxydulsalze häufig flaschengrün, Eisenoxydsalze gelb oder braun, Chromoxydverbindungen grün, chromsaure Salze gelbrot. Aber bestimmte Regeln, wie bei den organischen Verbindungen, welche früher erwähnt wurden, lassen sich meistens nicht geben.

Nur einige Fälle seien erwähnt. Bei Alumosilikaten unterscheidet W. Vernadsky[1]) zweierlei, solche mit Glimmerkern und solche mit Chloritkern. Die Chromsilikate besitzen, wenn sie sich in isomorpher Mischung mit Alumosilikaten befinden, die Eigenschaft, daß Chromsilikate mit Chloritkern rosenrot gefärbt sind, während Chromsilikate mit Glimmerkern grün sind.

Die Ultramarine, welche nach D. Asch und W. Asch[2]) durch Sulfurete gefärbt sind, sollen nach diesen Autoren der erwähnten R. Nietzkischen Regel folgen. Indessen haben es neuere Forschungen wahrscheinlich gemacht, daß die Ultramarine nicht, wie vielfach angenommen wird, jene Schwefelverbindung, welche neben dem Silikat in denselben vorhanden ist, atomostisch gebunden enthalten, sondern daß es Molekular-

---

[1]) W. Vernadsky, Z. Kristall. usw. **34**, 50 (1901); siehe auch C. Doelter, Mineralchem., Bd. 2, 1, S. 79. Dresden 1912.

[2]) D. Asch und W. Asch, Die Silikate, S. 11. Berlin 1911.

Chromic acid salts = yellow-red
" oxide = green

verbindungen eines Silikats und eines Sulfids sind, wobei die Färbung durch kolloiden Schwefel bedingt ist (vgl. unten S. 63 bei Ultramarin).

Weitere Regeln bezüglich der Zusammenhänge der chemischen Zusammensetzung und der Farbe bei Mineralien sind nicht bekannt. Auch die R. Nietzkische Regel scheint oft nicht zuzutreffen. Vergleichen wir einige isomorphe Reihen und ordnen die Verbindungen nach dem Molekulargewicht oder nach dem Atomgewicht der Metalle, welche sich vertreten, so bekommen wir keine Reihenfolge im Vergleich zu der der Spektralfarben. Allerdings sind uns die wirklichen Molekulargewichte nicht bekannt und wir nehmen an, daß die sämtlichen isomorphen Reihen die einfachste Formel haben, was immerhin hypothetisch ist. Hier einige dieser Reihen, nach dem Molekulargewicht geordnet:

Mangancarbonat, $MnCO_3$	rosa
Ferrocarbonat, $FeCO_3$	gelb
Kobaltcarbonat, $CoCO_3$	rot
Zinkcarbonat, $ZnCO_3$	grün
Cadmiumcarbonat, $CdCO_3$	orange
Kupfercarbonat	blau
Mangansulfür, MnS	schwarz
Eisensulfür, FeS	schwarz
Kobaltsulfür, CoS	blauschwarz
Kupfersulfür, CuS	blau
Nickelsulfür, NiS	gelb
Zinksulfür, ZnS	weiß
Cadmiumsulfür, CdS	orange
Magnesiumsulfat, $MgSO_4 . 7 H_2O$ . . .	weiß (farblos)
Mangansulfat, $MnSO_4 . 7 H_2O$.	rosa
Eisensulfat, $FeSO_4 . 7 H_2O$	grün
Kobaltsulfat, $CoSO_4 . 7 H_2O$	rot
Nickelsulfat, $NiSO_4 . 7 H_2O$.	grün
Kupfersulfat, $CuSO_4 . 5 H_2O$	blau
Zinksulfat, $ZnSO_4 . 7 H_2O$	weiß (farblos).

Allochromatische Mineralien.

Viel häufiger als die eigenfarbigen sind die fremdfarbigen oder allochromatischen Mineralien. Es sind dies an und für sich solche Stoffe, bei welchen die Adsorption der verschiedenen

Lichtarten von verschiedener Wellenlänge gleichmäßig ist, so daß sie farblose Mineralien genannt werden müssen. Diese farblosen Stoffe können nun durch solche chemisch oft auch ganz verschiedene Stoffe, welche man Pigmente nennt, gefärbt erscheinen.

Bei diesen Mineralien treten alsdann verschiedene Farben auf, sei es, daß verschiedene Pigmente in denselben auftreten, sei es, daß ein und dasselbe Pigment in verschiedener Menge vorkommt. Fast die meisten Edelsteine, welche in reinem Zustande farblos sind, erscheinen mitunter, oft sogar immer durch Pigmente gefärbt, und manche derselben kommen in der Natur nicht einmal farblos vor, da ein oder das andere Pigment stets enthalten ist. So kennt man den Beryll, welcher, wenn er grün ist, Smaragd genannt wird, nicht in ganz farblosem Zustande. Dagegen sind Diamant, die verschiedenen Korundvarietäten (Saphir, Rubin, Violettrubin, gelber Saphir), die Quarzvarietäten, Topase, ferner von Nichtedelsteinen der Flußspat, das Steinsalz, der Kalkspat, Turmalin, Diopsid, um nur einige zu nennen, auch im farblosen, wie im gefärbten Zustande bekannt. Die Zahl der gefärbten Mineralien übersteigt die der eigenfarbigen. Selbstverständlich gibt es auch viele Mineralien, welche niemals eine Farbe zeigen, sondern stets farblos sind.

Die Natur der Pigmente ist nun von größter Wichtigkeit, und wir wollen uns hier mit ihnen eingehend befassen und die verschiedenen Hypothesen über die Natur der Pigmente erörtern. Das Problem, die Natur der Pigmente ausfindig zu machen, ist aber in vielen Fällen noch ungelöst.

Ich unterscheide zweierlei Arten von Pigmenten, nämlich solche, welche isomorph beigemengt sind, und solche, welche man als intermolekulare „dilute Pigmente“ sich vorstellen kann.

Die isomorph beigemengten Färbemittel sind wesentlich von den eigentlichen diluten Pigmenten unterschieden; die durch solche gefärbten Körper stehen zwischen den idiochromatischen Körpern und den durch dilute Pigmente gefärbten: daher werden oft durch isomorphe Färbemittel gefärbte Stoffe von manchen zu den idiochromatischen gerechnet.

Wir wollen jedoch als solche im strengeren Sinne nur die Körper bezeichnen, welche stets dieselbe Farbe zeigen, was bei den durch isomorphe Beimengung gefärbten nicht der Fall ist. Auch ist praktisch nicht immer möglich, einen Körper, welcher durch isomorphes Färbemittel seine Farbe erhalten hat, von einem solchen zu unterscheiden, welcher die Farbe einem diluten Pigment verdankt.

Die durch isomorphe Beimengung erzeugten Färbungen.

Kleine Mengen eines isomorph beigemengten Färbemittels können die Farbe eines Minerals ändern. So verleiht eine kleine Beimengung von Chromalaun dem Tonerdealaun eine violette Farbe. Die weiße Zinkblende erhält durch isomorphe Beimengung von isomorphem Schwefeleisen eine braune Farbe, während Cadmiumsulfid der ersteren eine Orangefarbe verleiht. Der Spinell ($MgAl_2O_4$) ist farblos, kleine Beimengungen von isomorphem $FeAl_2O_4$ verleihen ihm eine grüne Färbung, welche wir im Pleonast sehen. Bei manchen Stoffen läßt sich die isomorphe Beimengung nur vermuten, ohne daß sie erwiesen werden könnte, wie z. B. bei Rubin, Smaragd. Wenn die isomorphe Beimengung gleichmäßig in der Lösung (oder Schmelze) bei der Bildung des Kristalles vorhanden war, so ist das isomorphe Färbemittel gleichmäßig im Kristall verteilt, und dieser hat überall dieselbe Farbe. Das ist nicht immer der Fall, weil in der Lösung die chemische Zusammensetzung während der Ausbildung des Kristalles wechseln kann, dann bilden sich Zonen von verschiedener Farbe. Das Färbemittel wechselt seinem Gehalt nach, und es bilden sich parallele Schichten von verschiedener Farbe. Solche kann man künstlich bei Salzen in wässerigen Lösungen erzeugen, wenn man einen farblosen Kristall in die farbige Lösung einer isomorphen Verbindung hängt und darin weiter wachsen läßt.

Übrigens kommen auch andere Verteilungen der Farbe bei isomorph beigemengtem Färbemittel vor, oft regelmäßige, wie bei der Sanduhrstruktur mancher vulkanischer Augite, oft auch ganz unregelmäßige.

Bei manchen Saphiren und Rubinen beobachtet man Streifen von verschiedener Farbe, welche vielleicht in diese Kategorie gehören. Aber auch bei diluten Färbungen dürfte solches eintreten.

Unter den Edelsteinen zeigt namentlich der Turmalin an verschiedenen Teilen verschiedene Farbe, welche auf die genannte Art zustande gekommen ist, und zwar gibt es solche, welche an den Enden eine dunklere Färbung, sogenannte Kappen zeigen, während andere verschiedene Farben zeigen, welche sich parallel zur horizontalen Basisfläche abheben. Wieder andere zeigen im Inneren grüne Farbe, am Rande eine Rosafärbung, welche durch kleine chemische Unterschiede des isomorph beigemengten Färbemittels erzeugt wird, indem der randliche Rosaturmalin Lithium enthält, der innere Teil Eisenoxydul oder Chromoxyd. Oft ist auch ein Teil des Kristalles farblos, der andere blau oder lila, rosa gefärbt.

In allen diesen Fällen beruht die verschiedene Farbe auf verschieden qualitativen oder auch quantitativen Unterschieden der färbenden Bestandteile.

Eine Unterscheidung, ob ein isomorph beigemengtes Färbemittel oder ein anderes vorliegt, ist natürlich nicht immer möglich.

Die diluten Färbemittel.

Eine große Anzahl von Mineralien ist durch ein nicht isomorph beigemengtes fremdes Färbemittel gefärbt. Diese an und für sich farblosen Mineralien erscheinen in verschiedenen Varietäten mit verschiedenen Farben. Beispiele sind Diamant, Korund, Smaragd, Topas, Quarz, Flußspat, Steinsalz und viele andere. Alle die genannten Mineralien sind im reinen Zustande farblos und kommen auch in der Natur als solche vor, sind aber auch in der Natur häufig gefärbt. Das Färbemittel kann, muß aber nicht unbedingt chemisch mit den betreffenden Stoffen zusammenhängen. Es handelt sich um ein intramolekulares Färbemittel, welches nach den gebräuchlichsten Anschauungen zwischen den Molekülen des Kristalles in fein verteiltem Zustande vorkommt. Wohl davon zu unter-

scheiden ist die durch Einschlüsse hervorgerufene Färbung eines an und für sich farblosen Minerals; als Beispiele dienen der Avanturinfeldspat, manche Quarze, welche durch feinste Chloriteinschlüsse grün oder durch Rutileinschlüsse (sogenannter Sagenit) rot gefärbt erscheinen. Auch manches Steinsalz ist durch Eisenoxydeinschlüsse rot gefärbt. Hier handelt es sich um mikroskopische, aber deutlich erkennbare Beimengung anderer Mineralien, welche jene Färbung verursachen können.

Anorganische oder organische Pigmente. Man vermutete früher oft, daß es sich bei den Pigmenten um organische Substanz handelt. Bestärkt in dieser Meinung wurde man dadurch, daß die Pigmente in vielen Fällen durch Erhitzen verschwinden und daß man bei genauer chemischer Untersuchung in manchen Fällen, so bei Flußspat, Quarz und anderen Mineralien chemisch organische Substanz nachweisen konnte. Nun ist aber bei Auffinden von organischer Substanz in einem Mineral der Schluß, daß auch die Färbung durch solche hervorgebracht wird, nicht zulässig. Es können Spuren von organischer Substanz, wie dies im Quarz, Flußspat der Fall ist, wirklich vorhanden sein, aber der daraus gezogene Schluß, daß diese das Färbemittel darstellen, ist ein trügerischer. Dies hat sich dadurch herausgestellt, daß man durch Bestrahlung, welche später geschildert werden wird, die Färbung wieder herstellen konnte, nachdem die ursprüngliche Färbung durch Erhitzen zum Verschwinden gebracht wurde.

Es scheint nach den neueren Untersuchungen der Fall, daß ein Mineral durch organische Substanz gefärbt wird, sogar zu den Seltenheiten zu gehören. Näheres wird darüber bei der Betrachtung der Färbung durch Strahlung einzusehen sein.

Man kann allerdings Kristalle anorganischer Natur durch organische Färbemittel färben. Solche Versuche sind von H. de Sénarmont, O. Lehmann[1]), J. W. Retgers[2]) und in neuerer Zeit von P. Gaubert ausgeführt worden. J. W. Retgers ist der Ansicht, daß durch organische Substanz

[1]) O. Lehmann, Ann. d. Phys. **51**, 47 (1894).

[2]) J. W. Retgers, Zeitschr. f. phys. Chem. **12**, 600.

gefärbte anorganische Kristalle zu den festen Lösungen gehören.

Bei künstlichen, aus Lösungen erzeugten Kristallen kann man, wie P. Gaubert[1]) zeigte, durch Hinzufügen einer minimalen Menge, z. B. eines Zusatzes von $^1/_{7500}$ g Methylenblau zu 1 g Bleinitrat, färben. Dieser Versuch erklärt es auch, daß man bei vielen Mineralien die Pigmente chemisch nicht nachweisen konnte, weil eine ganz minimale Menge des Färbemittels genügend ist, um einem anorganischen Kristall eine starke Färbung zu verleihen. Die chemische Analyse ist daher ungenügend, um das Färbemittel eruieren zu können. Jedenfalls geht aus vielen Untersuchungen hervor, daß der Schluß, welchen man aus der Anwesenheit kleiner Mengen von organischen Mengen in Mineralien zog, nämlich, daß diese auch das Färbemittel seien, nicht richtig ist.

Selbstverständlich könnten organische Färbemittel nur in solchen Fällen vorkommen, wo es sich um Mineralien aus wässerigen Lösungen handelt. Bei Mineralien, die aus Schmelzfluß sich gebildet haben, ist die Möglichkeit, daß es sich um organische Färbemittel handelt, überhaupt ausgeschlossen.

Analogie mit kolloiden Lösungen. Sehr viel Licht hat für die einschlägigen Fragen das Studium der kolloiden Lösungen gebracht. So ist namentlich das Studium der Goldlösungen von Wichtigkeit gewesen. Bei dem sogenannten Cassiusschen Purpur hat es sich gezeigt, daß die Farbe der Lösung abhängig ist von der Größe der Goldteilchen, dem Dispersitätsgrad der betreffenden Lösung.

Auch die Wahrscheinlichkeit, daß wir es bei vielen Mineralien mit kolloiden Pigmenten zu tun haben, ist, wie wir im weiteren Verlaufe sehen werden, sehr groß. Da nun die Farbe einer solchen Lösung von der Größe der Teilchen abhängt und eine und dieselbe Lösung je nach der Teilchengröße die verschiedensten Färbungen zeigen kann, so werden wir daraus umgekehrt den Schluß ziehen können, daß es sich bei Mineralien, welche, wie z. B. die Quarzvarietäten, sehr verschiedene Farbe auf-

---

[1]) P. Gaubert, Bull. soc. min. **23**, 211 (1900).

weisen können, nicht notwendigerweise um Pigmente von verschiedener qualitativer oder quantitativer chemischer Zusammensetzung handelt, sondern einfach um verschiedene Größenteilchen der färbenden Substanz. Früher nahm man an, daß verschiedene Färbungen eines Minerals durch verschiedene Pigmente hervorgebracht werden müssen.

Bei Lösungen beobachtet man, daß farblose Lösungen durch den kristalloiden Zustand der Lösung entstehen, so daß wir auch bei Mineralien uns denken können, daß farblose Varietäten trotzdem dasselbe Pigment enthalten können wie die gefärbten, nur ist in letzteren der Farbstoff kolloid. Eine andere Möglichkeit wäre die, daß in der farblosen Varietät ein amikroskopischer, in der gefärbten ein submikroskopischer Keim vorhanden ist. So sind im Goldrubinglas, mit welchem wir die pigmentierten Mineralien vergleichen können, wahrscheinlich grüne submikroskopische Einzelteilchen, die farblosen amikroskopischen Keime vorhanden oder das Gold befindet sich in demselben als kristalloide Lösung.

Was die oben gemachte Analogie mit Gold anbelangt, so kann kolloides Gold, wie R. Zsigmondy[1]) gezeigt hat, rot, orange, gelb, grün, blau, blauviolett, violett sein. Auch Silbersol zeigt tiefrote, mattlila, blaugrüne, dunkelgrüne, olivengrüne Töne. Dann ist zu berücksichtigen, daß ein und dasselbe Metall je nach der Teilchengröße verschiedene Farben haben kann.

Außer der verschiedenen Teilchengröße kann noch der Teilchenabstand in Betracht kommen. Wie aus den Untersuchungen bei Gold hervorgeht, ist eine eindeutige Beziehung zwischen Teilchengröße und Farbe noch nicht festgestellt, obzwar Goldsole von gröberer Dispersität im allgemeinen mehr nach Blau hinneigt. Es können aber nach R. Zsigmondy[2]) grüne Goldteilchen in verschiedenen Größen vorkommen. Eine Berechnung der Teilchengröße bei Metallhydrosolen aus dem Gang der Lichtabsorption ist daher

[1]) R. Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide, Abschn. VIII. Jena 1905.

[2]) R. Zsigmondy, l. c., Abschn. XI.

verfrüht. Der Farbenumschlag der kolloiden Goldlösung tritt bei Zusatz eines Elektrolyten ein, es ist eine irreversible Zustandsänderung des kolloiden Goldes[1]).

The Svedberg[2]) hat auch beobachtet, daß Goldhydrosole bei sehr großen Verdünnungen sich in bezug auf ihre Färbung dem Farbton des Goldions (gelb) nähert.

Jedenfalls ist bei der Färbung der Dispersitätsgrad der Lösung von großer Bedeutung. Wir werden demnach namentlich in dem Goldrubinglas eine Analogie der durch Pigmente gefärbten Mineralien erblicken.

Feste Lösungen, Absorptionen. J. H. van 't Hoff rechnete die homogen gefärbten Kristalle zu den festen Lösungen. Es hat jedoch der Begriff der festen Lösung später gewechselt. Man rechnet zu den festen Lösungen besonders die isomorphen Mischkristalle, Glas kann nicht mehr als feste Lösung betrachtet werden, es ist eine erstarrte Flüssigkeit; die Ausdehnung des Begriffs feste Lösung auf Glas ist daher heute meiner Ansicht nach unzulässig[3]). Dilut gefärbte Mineralien sind daher zu den Absorptionen zu rechnen und scheiden dieselben auf Grund der Phasenlehre aus der Gruppe der festen Lösungen aus[4]).

Eine weitere, jedoch bisher nicht strikt zu beantwortende Frage ist die, ob zwischen dem Pigment und dem dieses enthaltenden Mineral eine chemische Analogie vorhanden sein muß. A priori läßt sich zwar kein hinreichender Grund finden, um eine solche Analogie als unumgänglich notwendig hinzustellen, da ja jede färbende Beimengung, welche bei der Entstehung des Kristalles in der Lösung vorhanden ist, eine Färbung hervorbringen kann, wie wir aus den Versuchen von O. Lehmann[5]) und P. Gaubert[6]) wissen.

Die Ansichten darüber haben je nach dem jeweiligen Zustande der Untersuchungen gewechselt. Die frühere Ansicht,

---

[1]) W. Ostwald, Kolloidchemie, S. 224. Dresden 1909.
[2]) The Svedberg, Zeitschr. f. phys. Chem. **65**, 624 (1909).
[3]) C. Doelter, Das Radium und die Farben, S. 70. Dresden 1910.
[4]) A. Johnsen, N. J. Min. etc. II, S. 93 (1903).
[5]) O. Lehmann, Zeitschr. f. phys. Chem. **8**, 553 (1891).
[6]) P. Gaubert, Bull. soc. min. **23** (1900).

soweit es sich um anorganische Färbemittel handelte, ging dahin, in den Mineralien ein gemeinschaftliches Färbemittel oder wenigstens nur wenige, allgemein vorhandene Stoffe als solche anzunehmen. Eine gewisse Berechtigung hat diese Ansicht auch noch heute, doch mit gewissen Einschränkungen. So wurden Manganoxyde, Eisenoxyde, Chromoxyde als die allgemein verbreiteten Pigmente angesehen, während wir jetzt wohl eine größere Anzahl von Elementen bzw. deren Oxyde anzunehmen geneigt sind (vgl. unten).

Worin jedoch eine Änderung der Theorien eingetreten ist, ist der Zusammenhang zwischen Färbemittel und gefärbtem Mineral. Sei es, daß es sich um isomorph beigemengte Stoffe handelt, sei es, daß es sich um dilute Pigmente handelt, bin ich jetzt weniger geneigt, nur einzelne, allgemein verbreitete Färbemittel anzunehmen, als vielmehr als Pigmente solche Stoffe zu vermuten, welche in einem genetischen Zusammenhang mit dem betreffenden gefärbten Mineral stehen. Bei isomorph beigemengten Färbemitteln ergibt sich dies wohl ohne besondere Gründe, da es sich um Beimengungen handelt, welche selbständig als isomorphe Verbindungen auftreten, welche daher einem genetischen Zusammenhang entsprechen, wie er aus dem Mineralvorkommen, der Paragenesis, sich ableiten läßt.

Aber auch bei diluten Pigmenten werden wir wohl solche anzunehmen haben, die einen gewissen chemischen Zusammenhang mit dem gefärbten Mineral haben.

Historischer Überblick.

Es ist von Nutzen, die allmähliche Entwickelung dieser Fragen kurz zu überblicken.

Bereits W. Heintze[1]) untersuchte im Jahre 1843 den Feuerstein, Carneol und Amethyst und sucht nachzuweisen, daß die damals bestehende Ansicht, als handle es sich um organische Färbemittel, unrichtig sei. Bei Feuerstein wäre diese Ansicht noch denkbar, da er in demselben 0,066 bis

---

[1]) W. Heintze, Pogg. Ann. **60**, 519.

0,072 Proz. Kohlenstoff und 1,103 bis 1,298 Proz. Sauerstoff nachwies. Die Analyse des Carneols ergibt nur 0,003 28 Proz. Kohlenstoff, also seiner Ansicht nach zu wenig, um die rote Färbung zu erzeugen. Mit Recht weist er auf einen Gehalt an Eisenoxyd hin, welcher 0,0075 Proz. beträgt; außerdem fand er noch 0,0113 Proz. Natrium. Im Amethyst fand er einmal 0,178 Proz., das andere Mal 0,0197 Proz. Eisenoxyd und höchstens 0,01 Proz. Manganoxydul, aber wieder 0,0085 Proz. Natrium. Er vermutet eine Eisensäure, welcher Ansicht auch J. C. Poggendorf[1]) beipflichtet (1843) und bereits früher (1841) ausgesprochen hatte.

Ganz anderer Ansicht war G. Wyrouboff[2]), welcher Kohlenwasserstoffe vermutete, von welchen auch der Geruch und die Phosphoreszenz abgeleitet wurde. A. Förster[3]) machte einen Destillationsversuch mit Rauchquarz, wobei er eine empyreumatisch riechende Flüssigkeit gewann, welche er für die färbende Substanz hielt.

Dagegen erhielt O. Löw[4]) bei Untersuchung des tiefblauen Flußspats von Wölsendorf freies Fluor. Sehr wichtig waren auch die Untersuchungen von A. Moissan und von Becquerel, welche nachwiesen, daß unter der Einwirkung von elektrischen Entladungen ein durch Glühen entfärbter Flußspat sich blau färbt.

E. Weinschenk[5]) bekämpfte die Ansicht, daß Kohlenwasserstoffe die Pigmente seien, mit Hinweis auf die eben erwähnten Arbeiten; außerdem machte er noch Einwendungen, die sich auf das geologische Vorkommen gründen. Quarz ist gerade dann, wenn er sich in Spalten bituminöser Sedimentgesteine findet, wasserhell, während die dilut gefärbten Varietäten sich vorzugsweise in Pegmatiten und Graniten finden, und dann insbesondere in der Zinnerz- und Titanformation.

---

[1]) J. C. Poggendorf, Pogg. Ann. **54**, 377.

[2]) G. Wyrouboff, Bull. soc. chim. **5**, 324 (1866); Bull. soc. imp. des naturalistes Moscou **39** (1866).

[3]) A. Forster, Pogg. Ann. **143**, 177; **144**, 292.

[4]) O. Löw, Berl. Ber. **14**, 1144 (1881).

[5]) E. Weinschenk, Zeitschr. f. anorg. Chem. **12**, 375 (1892).

Die charakteristischen Begleiter der gefärbten Quarze sind Zinn, Titan, Zirkon, Niob, ebenso gilt dies für gefärbte Varietäten von Beryll, Fluorit, Apatit, Anatas, Brookit. Er nahm die schon von A. Kenngott aufgestellte Annahme wieder auf, daß Titan die Färbung der Quarze verursache. Die Untersuchung von A. Forster hält er für fehlerhaft, da dieser mit unreinem Wasserstoff gearbeitet habe und einen Arsenspiegel für Kohlenwasserstoff gehalten habe. (Dieser Anwurf dürfte nicht ganz begründet gewesen sein. Der Kohlenwasserstoff, welchen Forster fand, war aber nicht die Ursache der Färbung.)

E. Weinschenk konstatierte im Rauchtopas Titan. Er vermutete Titansesquioxyd, welches Ch. Friedel und Guérin darstellten. Bei der Färbung kommen nach ihm besonders Titan, Zinn, Zirkonium und die Cermetalle in Betracht. Eine ausführliche Untersuchung an einer großen Anzahl von Mineralien wurde von L. Wöhler und K. v. Kraatz-Koschlau[1]) ausgeführt, sie kehren wieder zu der Ansicht zurück, daß organische Substanz in den von ihnen untersuchten Mineralien vorhanden sei.

Weitere Untersuchungen rühren von J. Königsberger[2]) her, welcher sich gegen die oben erwähnte Ansicht von K. v. Kraatz-Koschlau und L. Wöhler wendet, und durch Versuche nachweist, daß bei 280° die den Quarz färbende Substanz nicht flüchtig ist — daher kein Beweis für Kohlenwasserstoff vorhanden sein kann.

Auch die beobachtete Pyrophosphoreszenz kann dafür kein Beweis sein, da sie nicht auf organische Substanzen begrenzt ist.

C. Doelter[3]) wies im Carbonado nebst Eisen auch Titan nach, und aus dem Verhalten eines braunen Diamanten im Stickstoff beim Erhitzen zieht er den Schluß, daß Titan vorläge. G. Spezia[4]) untersucht den Hyazinth und kommt zu

---

[1]) K. v. Kraatz-Koschlau und L. Wöhler, Tsch. Min.-petr. Mitt. **18**, 304 (1899).

[2]) J. Königsberger, Tsch. Min.-petr. Mitt. **19**, 139 (1900).

[3]) C. Doelter, Edelsteinkunde. Leipzig 1893. S. 61.

[4]) G. Spezia, Atti R. Acc. Torino **34**, 638 (1899).

dem Resultat, daß der Ceyloner Zirkon durch Eisenoxyd gefärbt sei.

Durch das Studium des Absorptionsspektrums des Amethyst wies A. Nabl nach, daß Rhodaneisen vorhanden ist.

F. Kreutz[1]) machte Versuche, um Färbungen mit Kathodenstrahlen hervorzubringen. Die blaue Färbung des Steinsalzes rührt seiner Ansicht nach von Natrium oder Kalium her. F. Giesel[2]) und H. Siedentopf[3]) gelang die künstliche Färbung durch Natriumdämpfe. C. Ochsenius[4]) vermutet im blauen Steinsalz erst Chlorkalium, dann Schwefel.

Die neuesten Ansichten werden bei den einzelnen Mineralien besprochen, so daß, um Wiederholungen zu vermeiden, auf die späteren Kapitel verwiesen wird.

Hier seien noch einige Arbeiten erwähnt, welche im Zusammenhange mit den Färbungen stehen, nämlich die Einwirkung der Mineralpigmente auf die optischen Konstanten mancher Mineralien. Manche gefärbte Mineralien zeigen im Vergleich zu den ungefärbten kleine Unterschiede der Brechungsquotienten. Untersuchungen darüber haben H. Dufet[5]) am Rauchquarz und Bergkristall, C. Hlawatsch bei Sillimanit, Fluorit und Rauchquarz ausgeführt.

Dudenhausen[6]) suchte die Farbe des blauen Steinsalzes und des Flußspats mit optischen Unterschieden in Zusammenhang zu bringen.

E. A. Wülfing[7]) verglich die physikalischen Eigenschaften, namentlich Dichte- und Brechungsquotienten, bei ungefärbten und gefärbten Diamanten und Flußspaten; er wies nach, daß fast kein Einfluß der Farbe zu konstatieren ist. Von Interesse sind auch die Versuche desselben Forschers über den Gewichtsverlust, welchen Rauchquarz beim Er-

---

1) F. Kreutz, Sitzungsber. Krakauer Akad. 1895, S. 118.
2) F. Giesel, Berl. Ber. **30**, 156 (1897).
3) H. Siedentopf, Phys. Zeitschr. **6**, 855 (1905).
4) C. Ochsenius, N. J. Min. etc. I, 272 (1889), I, 177 (1886).
5) H. Dufet, Bull. soc. min. **13**, 291 (1890); Z. Krist. **27**, 605 (1897).
6) Dudenhausen, N. J. Min. I, S. 8 (1904).
7) E. A. Wülfing, Rosenbusch-Festschrift, Stuttgart 1906.

hitzen bis zur Entfärbung erleidet. Die Beträge sind so geringfügige, daß man sagen kann, die Entfärbung vollziehe sich bei Gewichtskonstanz.

Sehr wichtig sind die später zu besprechenden Veränderungen optischer Eigenschaften durch Radiumbestrahlung.

Durch Einschlüsse verursachte Farben. Es gibt eine Art von Färbemitteln bei allochromatischen Mineralien, welche nicht mit der durch dilute Pigmente verursachten zusammengeworfen werden kann. Es sind dies durch makroskopische oder häufiger durch mikroskopische Einschlüsse verursachte Farben. So enthalten viel Bergkristalle zahlreiche dünne Nadeln des Sagenits, einer Rutilvarietät, durch welche eine rote Farbe erzeugt wird. Wieder andere Quarze sind durch Chloritschüppchen grün gefärbt. Steinsalz kann durch mikroskopische Einlagerungen von Hämatit (Eisensesquioxyd) rot gefärbt werden. Auch gelbliche Färbung kann, wie bei Steinsalz, bei Eisenkiesel auf diese Art zustande kommen.

Zu den Farbenerscheinungen, welche durch Einschlüsse hervorgebracht werden, gehört auch die Farbenwandlung oder das Labradorisieren, welche bei dem Mineral Labrador zu beobachten ist. Dieser enthält zahlreiche mikroskopische, eingewachsene Plättchen einer unbekannten Substanz, möglicherweise sind es auch nur Hohlräume.

Metallischer Schimmer sonst nicht metallischer Mineralien entsteht bei den Mineralien der Augitgruppe, Hypersthen, Bronzit und Diallag, der Schiller rührt her von mikroskopisch kleinen metallglänzenden Einschlüssen, die nach bestimmten Flächen des Minerals eingelagert sind.

Hierher gehört auch die Farberscheinung des Sonnensteins oder Avanturinquarzes und des Avanturinfeldspats, bei ersterem sind es kleine, noch mit freiem Auge erkennbare Glimmerblättchen, beim Feldspat kleine Täfelchen von Eisenglanz (Hämatit).

Zweites Hauptstück.

Die Methoden zur Nachweisung der Natur der Pigmente.

Über die Natur der diluten Pigmente ist es nicht leicht, Aufschluß zu bekommen, da diese Pigmente in so geringer Menge vorhanden sind, daß der gewöhnliche Weg, der der chemischen Analyse, versagt. Dies gilt nicht nur für die diluten Pigmente, sondern auch zum Teil für die isomorph beigemengten, in fester Lösung befindlichen Färbemittel. Auch bei diesen sind die vorhandenen Mengen oft so klein, daß die Analyse sie nicht nachweisen kann. Man hat aber oft Beimengungen gefunden und analytisch nachgewiesen, von welchen es sich aber später zeigte, daß sie mit dem Färbemittel nichts zu tun hatten, wie dies bereits S. 22 für die in manchen Mineralien erwähnte organische Substanz der Fall war.

Die chemische Analyse ist natürlich von großer Bedeutung jedoch kann man sich, wenn man einen in kleinen Mengen vorkommenden Bestandteil, welcher das Färbemittel sein könnte, gefunden hat, doch noch nicht mit Sicherheit dazu entschließen, dies als das Färbemittel ohne weiteres anzunehmen. So findet man in Quarzen, Kohlensäure, Chloride usw., welche alle nicht das Färbemittel sein können. Auch die im Flußspat aufgefundenen kleinen Mengen von organischer Substanz, welche auch in anderen Mineralien vorkommen, sind meistens nicht, wie man annahm, das Färbemittel, wie schon an anderer Stelle ausgeführt wurde (vgl. S. 23).

In manchen Fällen führt die Spektralanalyse zu Resultaten, wo die gewöhnlichen Methoden der Analyse versagen. Die beste Art der Prüfung ist es, das Mineral zu pulvern und durch Säuren zu zersetzen und dann die Spektralanalyse durchzuführen. Da man aber in solchen Fällen oft eine größere Anzahl von Elementen findet, so ist die Methode nicht einwandfrei. Immerhin kann man im Smaragd, im grünen Zirkon auf Grund dieser Methode Chromoxyd, für welches auch andere Gründe sprechen, als Färbemittel vermuten. In anderen Fällen läßt die qualitative oder die Spektralanalyse keinen sicheren Schluß zu.

So fand R. Walter in Diamanten, namentlich in gelben, im Spektrum Absorptionsstreifen, welche er als Samarium vermutete. Damit ist aber noch nicht erwiesen, daß Samarium der Farbstoff dieser Diamanten ist, wenn auch dieser Stoff vielleicht bei dem Zustandekommen der gelben Farbe beteiligt sein könnte[1]).

Die Spektralanalyse kann also von Nutzen sein, wobei jedoch spektralanalytisch sich oft eine größere Anzahl von Elementen nachweisen ließ, so daß nicht mit Sicherheit bestimmt werden konnte, welches von diesen Elementen mit dem Pigmente zusammenhing, d. h. welches die Ursache der Färbung war. Trotzdem ist die Spektralanalyse immerhin von den direkten Methoden jedenfalls die wichtigste.

Die übrigen Untersuchungsmethoden sind indirekte, man vergleicht die Farbenveränderung, welche verschiedene Faktoren hervorbringen, mit den an den zu untersuchenden Mineralien durch dieselben Agentien und unter denselben Bedingungen hervorgebrachten Effekten. In manchen Fällen kann man nur negative Resultate erhalten und aus solchen die Ausschließung eines sonst als wahrscheinlich geltenden Färbemittels nachweisen.

Im ganzen sind wir hier bei diesem Hauptgebiet unserer Forschung noch im Anfang und oft nur auf wahrscheinliche Mutmaßungen angewiesen.

Die indirekten Methoden sind folgende:

1. Herstellung einer gleichen Färbung und Rückschluß auf das in der Natur vorhandene Pigment. Diese Methode kann nur mehr ausnahmsweise zu einem Resultat führen, sie hat in ihrer früheren, ziemlich allgemeinen Anwendung zu Trugschlüssen geführt. Anfänglich nahm man sogar an, daß Glasflüsse, welche durch einen Zusatz die betreffende Farbe des Minerals erhalten hatten, darüber Aufschluß geben könnten. Dies ist völlig irrig. So kann man die Farbe des Saphirs durch Zusatz von Kobalt herstellen, es ist jedoch sicher, daß im Saphir kein Kobalt vorhanden ist. Aber in anderen, wahr-

---

[1]) R. Walter, Wied. Ann. d. Phys. **42**, 505 (1891).

scheinlicheren Fällen, bei Mineralsynthesen, darf man sich durch Erzielung einer gleichen Farbe nicht verleiten lassen, das künstliche Pigment ohne weiteres anzunehmen. Als Beispiel diene der künstliche Rubin, den E. Frémy[1]) durch einen merklichen Gehalt von Chromsäure oder von Kaliumchromat die Farbe des Naturproduktes zu geben vermochte, woraus ziemlich allgemein der Schluß gezogen wurde, daß das Pigment des natürlichen Rubins das Chromat oder die Chromsäure sei. Zur Herstellung dieser Farbe bedarf es jedoch ganz erheblicher Mengen von Chromsäure, während der Rubin der Natur nur ganz minimale, bei der quantitativen Analyse nicht bestimmbare Mengen von Chrom enthält. Dagegen enthält Rubin auch Eisen, und zwar wohl in größerer Menge als Chrom. Man kann daher nicht ohne weiteres behaupten, daß nur die Chromsäure die Färbung hervorbringt, da sonst auch ganz kleine Mengen derselben in den Kunststeinen diese Farbe erzeugen müßten, was nicht der Fall ist. Es scheint, daß mindestens 2,5 Proz. Kaliumchromat notwendig sind, um die Farbe bei den künstlichen Steinen zu erzeugen, welche Menge bei den natürlichen Steinen nicht vorkommt. Man kann daher nur ausnahmsweise, wenn noch andere Vergleiche stimmen, aus der Farbe eines künstlichen Steines auf das Pigment des Naturproduktes Schlüsse ziehen.

Ähnlich verhält es sich auch mit der durch Natriumdampf erzeugten blauen Farbe des Steinsalzes, welche H. Siedentopf herstellte. G. Spezia und andere haben gezeigt, daß diese Annahme unwahrscheinlich sei (vgl. S. 66, wo dieser Gegenstand noch ausführlich zu behandeln sein wird).

2. Eine bessere Methode ist das Verhalten gegenüber Temperaturerhöhung. Manche Edelsteine und auch andere Mineralien verändern beim Erhitzen ihre Farbe; man kann nun, wenn man bei einem ähnlichen Kunstprodukt, welchem man bestimmte Färbemittel beigemengt hat, Farbenveränderungen hervorbringt, annehmen, daß auch im Naturprodukt dasselbe Pigment vorhanden ist. Auch hier ist natürlich Vorsicht ge-

[1]) E. Frémy, Synthèse du rubis. Paris 1891.

boten, namentlich muß das Erhitzen nicht nur in Luft, sondern in verschiedenen oxydierenden und auch reduzierenden Gasen versucht werden, und die Resultate müssen bei dem Kunstprodukt dieselben sein, wie bei dem Naturprodukt.

3. Von großer Bedeutung ist das Verhalten der Mineralien gegen Strahlungen. Die darauf gegründete Methode zur Eruierung der Farbe hat die besten Resultate bisher ergeben. Sie hat ferner den Erfolg gehabt, daß irrtümliche Annahmen widerlegt werden konnten. Als Beispiel diene namentlich die früher erwähnte Annahme der Verbreitung der organischen Farbstoffe als Pigmente vieler Mineralien. Aus dem Verhalten gegenüber Radiumstrahlen erwies sich die Unhaltbarkeit der erwähnten Hypothese. Die Strahlen, welche uns besonders gute Resultate ergaben, sind die Radiumstrahlen, die Kathodenstrahlen, sowie die ultravioletten Strahlen. Eine direkte Bestimmung der Pigmente ist allerdings auch bei dieser Methode nicht durchführbar, es handelt sich mehr darum, einerseits gewisse, früher angenommene Färbemittel auszuschließen und die Wahl zwischen den dann noch vorhandenen Möglichkeiten einzuschränken, ferner gestattet diese Methode, den Beweis zu erbringen, daß wir es, wie bei den früher erwähnten Färbungen kolloider Lösungen bei ganz verschiedenen Färbungen, doch nur mit einem Färbemittel, entweder quantitativ verschieden oder nur durch verschiedene Teilchengröße verschieden, zu tun haben.

Ein gutes Beispiel bieten die verschiedenen Saphirvarietäten, von welchen nach den früheren Anschauungen die Wahrscheinlichkeit vorlag, daß man es mit ganz verschiedenen Pigmenten zu tun hatte, während die Versuche mit Radium- und anderen Strahlen bewiesen haben, daß ein und derselbe Farbstoff verschiedenartigste Färbungen hervorbringen kann.

Ferner kann man durch Versuche mit mutmaßlichen Pigmenten auch durch Analogie schließen, mit welchem Farbstoff man es in dem betreffenden natürlichen Mineral zu tun haben kann. Allerdings sind die Versuchsresultate ja noch keine sehr bedeutenden, weil gerade die erwähnten Kontrollversuche mit den wahrscheinlichen Farbstoffen noch in zu

geringer Anzahl vorliegen und erst bei systematischer Erforschung endgültige Schlüsse gezogen werden können. Diese Aufgabe ist heute noch nicht ganz durchgeführt, um so mehr, als bisher derartige Untersuchungen mehr vereinzelt und in etwas primitiver Art durchgeführt wurden und die systematische genaue Untersuchung noch aussteht. Es ist aber immerhin ein großer Fortschritt, daß eine Methode gefunden wurde, die zweifellos als eine der besten bezeichnet werden muß. Wenn es sich nun als richtig herausstellen würde, daß die Wirkung der Radium-, Kathoden- und Röntgenstrahlen auf die Pigmente eine ionisierende ist, wie mit großer Wahrscheinlichkeit vermutet werden kann, so können unsere Kenntnisse über die Farben der Ionen Anhaltspunkte für die Natur der Pigmente darbieten. Ein Resultat hat die Methode schon erbracht, welches von nicht zu unterschätzender Wichtigkeit ist, nämlich daß die früher berührte Frage, in welchem Zusammenhange das Pigment in chemischer Hinsicht mit dem gefärbten Körper liegt, bei Mineralien dahin zu beantworten ist, daß meistens ein Zusammenhang der beiden Stoffe: Farbekörper und gefärbter, vorhanden sein muß und nicht, wie früher ziemlich allgemein angenommen wurde, ein seiner chemischen Zusammensetzung nach ganz fremdartiger Stoff. Die Wirkung der Strahlungen besteht nämlich in einer sei es chemischen Veränderung oder einer Ionisierung, zum Teil vielleicht in manchen Fällen auch in einer molekularen Veränderung wahrscheinlich jener Substanz, aus welcher der gefärbte Körper selbst besteht, oder einer solchen, welche bei der Bildung des betreffenden Minerals in seiner Lösung vorhanden war.

In dieser Hinsicht haben anders geartete Untersuchungen schon früher Resultate ergeben, welche aber erst jetzt gewürdigt werden können. Als Beispiel möchte ich erwähnen die Leitfähigkeitsmessungen von E. Warburg und Tegetmeyer[1]) an Quarzen, welche den Beweis erbrachten, daß im Quarz feinste amikroskopische Kanälchen vorhanden sind,

---

[1]) E. Warburg und F. Tegetmeyer, Wied. Ann. **32**, 442 (1887); **35**, 455 (1888); **41**, 18 (1890).

welche mit Natriumsilikat gefüllt sind, welche Beimengung eine ganz bedeutende elektrische Leitfähigkeit erzeugt, jedoch nur in der Richtung dieser Kanäle, welche parallel zur optischen Achse dieses Minerals liegt. Nun ist aber gerade das Natriumsilikat ein Stoff, aus welchem man mit einiger Wahrscheinlichkeit vermuten kann, daß aus ihm der Quarz in der Natur entstehen kann, so daß man also hier Reste der Mutterlauge in jenen genannten unsichtbaren Kanälen vorfinden würde, welche vielleicht unter dem Einflusse von Strahlen eine Zersetzung oder Ionisierung erleiden, welche den Farbstoff des Quarzes erzeugt. So eröffnen sich Zusammenhänge zwischen Färbemittel und Genesis der Mineralien, welche man bis vor kurzem nicht einmal ahnen konnte, vgl. meine Untersuchungen unten.

4. Auch die Lumineszenzerscheinungen werden in Zukunft beitragen können zur Lösung der Frage nach dem Färbemittel, und es kann sich hier wieder um einen Zusammenhang zwischen Färbemittel und Genesis des betreffenden Minerals handeln, wie wir es bei der Betrachtung der Farbenveränderung durch Strahlungen gesehen haben. Wichtig sind in dieser Hinsicht die Arbeiten von A. Pochettino[1]). Wir wissen durch andere, in größerer Anzahl vorhandene Untersuchungen, daß die Lumineszenzerscheinungen (auch die Tribolumineszenz, die Elektrolumineszenz und Thermolumineszenz) meistens nicht bei reinen Stoffen, welche sie nicht zeigen, erscheinen, sondern durch kleine, durch die Analyse nicht nachweisbare Verunreinigungen und Beimengungen erzeugt sind. Beim Calciumsulfid, welches besonders durch seine Lumineszenzerscheinungen bemerkbar ist, sind es Beimengungen von Mangansulfid und anderen Sulfiden, wie es durch die Untersuchungen wahrscheinlich gemacht wurde.

A. Pochettino[1]) fand, daß manche Mineralien von einem Fundort, wie z. B. Calcit, keine Lumineszenz zeigten, während andere von anderen Fundorten sie zeigten. Hier ist jedenfalls ein genetischer Unterschied vorhanden und, wie

---

[1]) A. Pochettino, Z. Krist. usw. **51**, 120 (1913).

bei den Färbemitteln, ein Zusammenhang zwischen Genesis und Färbemittel vorhanden.

Um nun die Färbemittel eruieren zu können, müßten in analoger Weise, wie es früher (vgl. S. 34) auseinandergesetzt wurde, Versuche in der Weise ausgeführt werden, daß man gewisse Beimengungen den reinen Stoffen zufügt, um zu konstatieren, ob dadurch Färbung einerseits, Lumineszenz auf der anderen Seite hervorgebracht wird, und aus der Lumineszenz der Mineralien kann dann auf die Gegenwart einer bestimmten Beimengung geschlossen werden.

Es eröffnen sich also auf diese Weise zur Untersuchung der Mineralien ganz neue Wege, welche nicht nur die Ursache der Färbungen und der Lumineszenz erklären werden, sondern welche auch Licht auf die Entstehung der einschlägigen Mineralien werfen können, wie es bei Quarz vorhin auseinandergesetzt wurde. So entwickeln sich zwischen Dingen, welche anscheinend weit auseinander liegen, ungeahnte Zusammenhänge, und neue Wege der Forschung ergeben sich aus ihnen.

Als Resultat aller unserer neueren Untersuchungen kann man den Satz aufstellen, daß die Bestimmung der Pigmente nicht oder doch nur ausnahmsweise einer einzigen Methode zu verdanken sein wird, sondern daß im allgemeinen nur durch das Ergebnis mehrerer Methoden eine Bestimmung erreicht werden kann. Denn keine der Methoden, nicht einmal die exakte analytische Methode, kann uns Gewißheit ergeben, es müssen mehrere verschiedene Untersuchungsarten angewandt werden, deren Resultate sich unter sich vereinbaren müssen.

Drittes Hauptstück.

Lumineszenzerscheinungen.

Manche Körper senden, ohne daß sie auf Glühhitze gebracht wurden, Licht aus. Je nach der Ursache dieser Lichterscheinung unterscheidet man die durch Licht erzeugten Erscheinungen als Photolumineszenz, die durch Kathodenstrahlen erzeugten als Kathodenlumineszenz, wozu noch die durch

Radiumstrahlung erzeugte kommt. Ferner gibt es durch Erwärmen veranlaßte Thermolumineszenz, durch elektrische Entladungen erzeugte Elektrolumineszenz und durch Zerbrechen oder Zerreiben verursachte Tribolumineszenz. Für uns ist die durch gewöhnliche Licht-, durch ultraviolette, durch Kathoden- und Radiumstrahlen erzeugte Lumineszenz wichtig. Der früher gemachte Unterschied zwischen Fluoreszenz und Phosphoreszenz läßt sich als ein mehr quantitativer auffassen; die Phosphoreszenz ist eine Lichtemission, welche länger andauert als die erregende äußere Ursache, die Fluoreszenz dagegen dauert nur so lange als die äußere Ursache dauert. Bei dieser Lumineszenz wird der anscheinend bei der Absorption verloren gegangene Teil des Lichtes in Wärme umgesetzt. Das Innere des Körpers sendet dann unter dem Einflusse der Bestrahlung Licht aus, aber von einer anderen Farbe. Bei dieser Unterscheidung werden sich optisch isotrope und anisotrope anders verhalten. Beim Flußspat (der Name Fluoreszenz ist von Fluorit abgeleitet) wird das Fluoreszenzlicht in allen Richtungen gleich sein.

Bei anisotropen Kristallen wird ein Zusammenhang zwischen Pleochroismus und Fluoreszenz zu bemerken sein. Bei diesen wird man dichroitische Fluoreszenz beobachten. Man kann zur Beobachtung die dichroskopische Lupe verwenden.

Untersuchungsmethoden für Lumineszenz. Die Lumineszenz ist für die Mineralien von Wichtigkeit, sie kann auch zur Diagnostik der Edelsteine, zur Unterscheidung künstlicher, synthetischer Edelsteine von natürlichen benutzt werden, und sie ist ein gutes Hilfsmittel, die geringsten Verunreinigungen der Mineralien nachzuweisen.

A. v. Loehr[1]) hat namentlich zur Unterscheidung der Edelsteine die Lumineszenz benutzt und bedient sich zu diesem Zwecke der von der Firma Zeiß konstruierten Ultraviolettlampe, die H. Lehmann zuerst konstruiert hat. Es ist eine Bogenlampe mit Eisenkohlen und einer Filterküvette, welche mit Kupfervitriollösung gefüllt ist, wobei eine Nitrosodimethyl-

[1]) A. v. Loehr, Tsch. Min.-petr. Mitt. **31**, 118 (1912).

anilinfolie eingeschaltet wird. E. Engelhardt[1]) hat zahlreiche Mineralien auf ihre Lumineszenz im ultravioletten Lichte untersucht, ebenfalls mit der Zeißschen Ultraviolettfilterlampe (siehe dort die Abbildung des Apparates).

Genaue Untersuchungen hat besonders A. Pochettino[2]) ausgeführt und unter anderem die Polarisation des emittierten Lichtes untersucht. Er fand, daß die Polarisation nur eine partielle und nur ausnahmsweise, beim Zinnstein, eine vollständige war. Die von rhomboëdrischen Kristallen ausgesandte Lumineszenz war polarisationsfrei. Wenn das Lumineszenzlicht polarisiert war, so wächst der Polarisationsgrad mit der Gesamtintensität des Lichtes. Bei den Dichroismus aufweisenden Mineralien tritt die Polarisationserscheinung um so besser hervor, je höher bei Kathodenlumineszenz das Vakuum war und je größer die Strahlendichte war.

Über Lumineszenz mit Radiumstrahlen siehe bei G. Kunz und Ch. Baskerville[3]), dann bei C. Doelter[4]) und bei St. Meyer[5]).

Ursache der Lumineszenz. Die Lumineszenz wird hervorgebracht durch die Anwesenheit von Verunreinigungen, man kann daher aus dem Vorhandensein einer solchen Lichterscheinung auf Beimengungen schließen, welche auch durch die genaueste Analyse nicht nachweisbar sind. Daher ist die Lumineszenz und ihr Studium für die Untersuchung der Färbemittel, der Pigmente, von Wichtigkeit. Dabei zeigte sich, daß anscheinend ganz reine Stoffe, wie farbloser Diamant, doch Lumineszenz zeigten. Es müssen also die kleinsten Beimengungen genügen, um die Erscheinung hervorzurufen. Sehr merkwürdig war es, daß bei den Versuchen von A. Pochettino Kristalle von verschiedenen Fundorten und von verschiedener Paragenesis die gleiche Lumineszenz emittierten,

---

[1]) E. Engelhardt, Inaug.-Diss. Jena 1912.

[2]) A. Pochettino, Z. Kristall. usw. **51**, 1120 (1913).

[3]) G. Kunz und Ch. Baskerville, Chem. News **89** (1902); Science 1913, S. 769.

[4]) C. Doelter, Das Radium und die Farben. Dresden 1910.

[5]) St. Meyer in C. Doelter, Handb. d. Mineralchemie **3**, 241.

wie bei Kalkspat, Zinnstein, Cyanit, Cerussit, Spodumen, Wollastonit. Allerdings verhalten sich die meisten Mineralien von verschiedenen Fundorten bezüglich ihrer Lumineszenzfarbe sehr verschieden.

Die Lumineszenzerscheinungen werden bei weiteren genauen Untersuchungen von Wichtigkeit sein, um über die Natur der Mineralpigmente Aufschluß zu erhalten. Darauf wird unten zurückzukommen sein.

Nach A. Pochettino zeigen oft Mineralien, wie Danburit, Cyanit, Leukophan u. a., Zentren, welche ein Licht emittieren, welches eine ganz andere Farbe hat als das vom übrigen Teil der Oberfläche ausgesandte Licht; es erscheint ihm daher die Einheitlichkeit der Emissionszentren nicht nur bei verschiedenen Lumineszenzen, sondern auch bei derselben Emissionsart zweifelhaft.

Lumineszenz und Farbe. Wie wir sahen, sind auch farblose Stoffe lumineszierend und auch solche, welche, wenn auch farblos, durch Radiumstrahlen keine Verfärbung zeigen. Ob nun nur solche Körper Lumineszenz zeigen, welche Beimengungen zeigen, oder auch ganz reine Stoffe ebenfalls, läßt sich nicht mit Sicherheit entscheiden, da auch sogenannte reinste Stoffe minimale Beimengungen enthalten können. Immerhin ist der Fall nicht ausgeschlossen, daß auch ganz reine Stoffe Lumineszenz zeigen könnten, wenn auch in den meisten Fällen die Lumineszenz durch Beimengungen verursacht wird. So zeigt mancher Scheelit ($CaWO_4$) eine Lumineszenz mit Radiumstrahlen, die sogar die der Sidotblende übertrifft; andere Scheelite zeigen aber nur geringe Lumineszenz; hier liegen wohl Beimengungen als Erreger vor.

Es gibt auch Stoffe, welche mit Radiumbestrahlung starke Lumineszenz zeigen, ohne sich dabei zu verfärben, andere, wie Kunzit, zeigen starke Lumineszenz und starke Verfärbung. Endlich gibt es nur sehr wenig Mineralien, die Verfärbung zeigen, ohne starke Lumineszenz. Bemerkt sei noch, daß eine starke Erhitzung oft keine Änderung der Lumineszenz zeigt, was der Fall war bei einem Diamanten, welchen ich bis 2000° erhitzt hatte.

Nach Versuchen, die ich mit Prof. Dr. St. Meyer unternahm, zeigen folgende Stoffe Lumineszenz, welche keine Verfärbung mit Radiumstrahlen aufweisen:

Diamant, Wollastonit, Kalkspat, Adular, Cerussit, Aragonit, Brucit, Opal, Witherit, Strontianit, Gips, Salpeter, Anhydrit, Amblygonit, Natrolith, Analcim, Chabasit, Apophyllit, Stilbit, Kieselzink, Kalialaun.

Beide Eigenschaften zeigen:

Kunzit, Apatit, Flußspat, Quarz, Saphir, Baryt, Cölestin, Zirkon (mit Ausnahme des grünen, welcher keine Lumineszenz zeigt).

Keine Lumineszenz, jedoch Verfärbung zeigten namentlich nicht gefärbte Stoffe, unter anderen seien erwähnt Steinsalz, Sylvin.

Viertes Hauptstück.

Die Veränderung der Farben der Mineralien.

Die Farben der Mineralien verändern sich auch manchmal in der Natur, z. B. durch Licht. Eine sehr wichtige Quelle der Farbenveränderung ist dann namentlich die, welche unter dem Einfluß von Radiumstrahlen in der Natur stattfindet, und hat es sich gezeigt, daß eine große Zahl der Farben der Mineralien unter dem Einfluß dieser Strahlen entstanden ist. Aber auch die durch geologische Vorgänge stattfindende Temperaturveränderung ganzer Gesteinskomplexe, wie sie durch tektonische Verschiebungen in der Erdrinde, dann unter dem Einfluß des Vulkanismus erzeugt werden kann, bringt Farbenveränderungen hervor.

Es ist daher notwendig, im Laboratorium die Veränderungen durch Licht und ultraviolette Strahlen, durch Radiumstrahlen, sowie auch jene durch Temperaturveränderungen genauer kennen zu lernen, da wir durch die Kenntnis dieser Veränderungen imstande sind, auf die Entstehung der Farben der Mineralien in der Natur Schlüsse zu ziehen.

Wir unterscheiden namentlich Farbenveränderungen durch Strahlungen und solche durch Temperaturveränderung.

Dabei kann es sich um nur vorübergehende Veränderungen handeln und um dauernde. Letztere haben naturgemäß eine viel größere Bedeutung.

Verhalten der Mineralien bei Temperaturerhöhung.

Schon seit langer Zeit weiß man, daß manche Mineralien bei Erhitzung ihre Farben verändern. Man muß unterscheiden zwischen dauernder und vorübergehender Veränderung nur für die Dauer der Temperaturerhöhung. Als Beispiel für diese, im allgemeinen seltene Erscheinung kann der Rubin dienen, welcher in der Hitze eine grüne Farbe annimmt, die beim Erkalten wieder verschwindet, um der früheren roten Farbe Platz zu machen. Von manchen Boraxperlen, z. B. der Eisen-, der Manganperle, ist es ebenfalls bekannt, daß sie in der Hitze eine andere Farbe zeigen, als in der Kälte, und daß sie die betreffenden Farben beim Erhitzen und wieder Erkalten abwechselnd zeigen können. Eine Erklärung für dieses Verhalten ist in der jeweiligen chemischen Zusammensetzung zu suchen, ist aber nicht in allen Fällen möglich. Es dürften reversible Vorgänge sein, die vielleicht mit der Verfärbung und dem Umschlag der kolloiden Lösungen eine Analogie zeigen.

Dauernde Veränderungen. Viel wichtiger sind die dauernden Veränderungen, welche also nicht auf reversiblen Vorgängen beruhen. Man kann unterscheiden Entfärbung und Verfärbung, d. h. Änderung der Farbe. Diese letzteren sind die häufigeren.

Entfärbung beim Erhitzen zeigen namentlich folgende Mineralien:

Flußspat, Steinsalz, Topas, Hyazinth, Quarz in seinen verschiedenen Varietäten, von welchen aber solche eine Ausnahme bilden, welche durch Einschlüsse gefärbt sind, was auch für Steinsalz gilt. Weitere Beispiele sind: die Saphirvarietäten, blauer Baryt und Cölestin.

Verfärbung zeigen ferner der Cordierit, auch die Quarzvarietät Amethyst zeigt oft eine Verfärbung. Sonst sind aber Verfärbungen durch einfaches Erhitzen selten.

Verfärbungen bei Erhitzen in verschiedenen Gasen. Viel häufiger sind Verfärbungen beim Erhitzen in oxydierenden oder reduzierenden Gasen. Hier ist die Erklärung auch eine einfachere, weil es sich um Bildung eines höheren oder niedrigeren Oxyds handeln kann. Es ist dies namentlich bei solchen Metallen der Fall, wo mehrere Oxyde sich bilden können, also z. B. bei Eisenoxyd und Eisenoxydul, bei den verschiedenen Manganoxyden, die verschiedene Farbe zeigen.

Das Entfärben bei Temperaturerhöhung wurde irrtümlich dadurch erklärt, daß man als Pigment organische Stoffe annahm, was jedoch durch die Versuche mit Radiumstrahlung als unrichtig sich herausstellte.

Bezüglich der Entfärbungen und Verfärbungen durch Temperaturveränderung hat C. Doelter[1]) bereits im Jahre 1893 den Satz aufgestellt, daß es nicht die Hitze allein ist, welche die Verfärbungen zustande bringt, sondern daß es Oxydationen und Reduktionen der betreffenden Metalloxyde sind, die als Färbemittel dienen. Nach der Widerstandsfähigkeit unterschied er bei den Edelsteinen zwei Arten: solche, welche absolut unveränderlich sind, wie die gelben Kapdiamanten, und solche, welche durch bloßes Erhitzen die Farbe ganz verlieren, und solche, welche sie verändern.

Es können aber, wie wir heute wissen, auch molekulare Veränderungen eintreten, daher es nicht immer chemische Vorgänge sein müssen.

Das Verhalten der Mineralien kann demnach verschieden sein, wenn man dieselben in Luft oder Sauerstoff, oder aber in Stickstoff, Schwefeldampf, Leuchtgas, Ammoniakgas, Wasserstoff erhitzt, doch kann zum Teil das Resultat dasselbe sein. Solche Versuche wurden auf meine Veranlassung durch W. Hermann ausgeführt. Gleichzeitig wurden Gläser erhitzt, welche mit verschiedenen Metalloxyden gefärbt worden waren, um

---

[1]) C. Doelter, Edelsteinkunde, Kap. XI. Leipzig 1893.

diese Farbenveränderungen mit jenen der Mineralien selbst vergleichen zu können und daraus Schlüsse auf die Natur der Pigmente zu ziehen. Hier einige Resultate der Verfärbungen der Gläser, während die betreffenden Verfärbungen der Mineralien weiter unten bei den verschiedenen durch andere Agenzien bewirkten Veränderungen behandelt werden sollen.

Verfärbungen von Gläsern. Es wurden meistens Boraxgläser oder auch Natron-, Kali-, Silikatgläser angewandt; durch Beimengen kleiner Mengen von Metalloxyden wurden die Färbungen beim Zusammenschmelzen bewerkstelligt[1]).

Anwendung von Sauerstoff. FeO-Gläser werden dunkel, auch braun. Eisenoxydglas wurde nach dem Erkalten mehr gelb und lichter. Manganoxydglas mit 0,2 Proz. Mn_2O_3 blieb unverändert. Borax-Uranglas war schön reingelb, Silikatglas grüngelb. Sie wurden im Sauerstoffstrom lichter. Titanglas wurde farblos, Yttriumglas trübe.

Leuchtgas. Eisenoxydglas wird schwarz, Eisenoxydulglas etwas dunkler. Manganglas wird wenig heller. Chromglas wird mehr gelb. Titan- und Cergläser blieben unverändert.

Schwefeldampf. Eisenoxyd- und Oxydulgläser wurden schwarz. Chromoxydglas wurde gelbgrüngrau, Gläser mit Mn, Ti, und Ce blieben unverändert.

Wasserstoff. Eisenoxydglas wird etwas dunkler, Eisenoxydulglas schwarz.

Manganglas zeigte schwachen rötlichen Stich. Uranglas wird bedeutend heller. Cerglas wird dunkler, Titanglas bleibt unverändert.

Stickstoff. Da Stickstoff ein indifferentes Gas ist, so trat keine Farbenveränderung ein. Dasselbe war bei Salmiakdampf der Fall.

Ammoniakgas. Eisenoxydulglas wurde viel lichter, Chromglas blaßt aus. Weniger verändert wurden Eisenoxydglas, das aber auch heller wird. Die Gläser mit Ti, Ce, U und Th blieben unverändert.

---

[1]) W. Hermann, Zeitschr. f. anorgan. Chem. **60**, 377 (1908).

Größer sind die später zu besprechenden Mineralveränderungen in Gasen.

Temperatur der Farbenveränderung. Bei allmählichem Erhitzen tritt nur in wenigen Fällen, wie bei Flußspat, eine plötzliche Entfärbung ein (dabei zerspringen Flußspatkristalle). In den meisten Fällen tritt eine allmähliche Farbenveränderung bis zur schließlichen totalen Entfärbung ein. Es ist wichtig, die Temperaturen, bei welchen sich die einzelnen Mineralien verfärben, zu konstatieren[1]). Ich erreiche dies dadurch, daß ich in Glasröhren aus Jenaer Glas die Mineralien erhitze, durch welche das betreffende Gas hindurchgeleitet wird, so daß die Veränderung der Farbe während des Versuches beobachtet werden kann. Ein in der Röhre befindliches Thermoelement gibt die Temperatur an. Siehe die Resultate im fünften Hauptstück.

Derartige Versuche wurden auch für Rauchquarz von J. Königsberger[2]) und für einige Mineralien von K. Simon[3]) ausgeführt.

Farbenveränderung durch Strahlung.

Sowohl die Belichtung durch Sonnenlicht, als namentlich die ultravioletter Strahlen, besonders aber die durch Kathodenstrahlen, Röntgenstrahlen und Radiumstrahlen rufen dauernde Veränderungen in den Edelsteinen und vielen anderen Mineralien hervor, welche auch geeignet sind, auf die Natur der Pigmente aufklärend zu wirken.

Den größten Effekt scheinen die Radiumstrahlen hervorzubringen; da ich diese in einer besonderen Schrift behandelt habe, so verweise ich im allgemeinen auf diese und will nur die anderen Strahlen eingehender behandeln; doch ist in der allerletzten Zeit auch für die Radiumstrahlen einiges Neues hinzugekommen, was von Bedeutung ist, so daß zur Vervollständigung auch diese gestreift werden müssen.

---

[1]) C. Doelter, Sitzungsber. Wiener Akad. **117** (1908).

[2]) J. Königsberger, l. c.

[3]) K. Simon, N. J. Min. etc., Beilagebd. **26**, 249 (1908).

Einwirkung des Sonnenlichtes auf die Farben der Mineralien. Schon vor langer Zeit hat man einzelne Beobachtungen gemacht, welche eine Farbenveränderung durch Licht zeigten. Eine solche Farbenveränderung können auch die chromatischen Mineralien zeigen, wenn die Wirkung des Lichtes eine chemische ist. Hierher möchte ich die schon vor langer Zeit bekannt gewordene Veränderung des Realgars reihen. Dieses Arsenmonosulfid verliert seine Farbe, welche morgenrot ist, und wandelt sich in Sesquisulfid um von gelber Farbe. Zum Schutze des Realgars gegen eine Veränderung, welche sich in den Sammlungen von selbst vollzieht, muß man die Kristalle mit einem Lack umgeben.

Weitere Verfärbungen durch Licht betreffen z. B. den Rosenquarz, von welchem mitgeteilt wurde, daß er im Licht blässer wird. Vom Hyazinth wurde von L. Michel[1]) mitgeteilt, daß er im Sonnenlicht braun wird. Der grüne Amazonenstein wird nach Erdmann[2]) dunkler grün. Im allgemeinen sind die Wirkungen des Lichtes keine großen.

Einwirkung von ultravioletten Strahlen. Viel größer als die Einwirkung des Sonnenlichtes sind die der durch besondere Vorrichtungen erzeugten ultravioletten Strahlen. Dabei scheinen die Wirkungen, welche übrigens noch nicht systematisch ganz erforscht sind, verschieden zu sein, je nach der angewandten Lichtquelle. Als solche dient häufig das mit Eisenkohlen (oft auch mit solchen Bogenlichtkohlen, welche Thorium enthalten) erzeugte Bogenlicht. Die Firma Reiniger, Gebbert und Schall liefert solche Bogenlichtkohlen, deren Zusammensetzung jedoch nicht genau bekannt ist, welche aber jedenfalls eisenhaltig sind. Mit solchen habe ich Versuche ausgeführt. Eine andere Lichtquelle ist die der Heräusschen Quecksilberquarzglaslampe.

Beide Quellen für ultraviolettes Licht liefern etwas abweichende Resultate. Bei der erstgenannten Vorrichtung muß man sich, um die Lichtstrahlen auf das Objekt zu kon-

---

[1]) L. Michel, Nach Beibl. Ann. d. Phys. **11**, 441 (1887).

[2]) Erdmann, Zitat aus „Der Naturforscher", entnommen der Photochemie von J. M. Eder, S. 64. Halle 1906.

zentrieren, einer Konvexlinse aus Quarz bedienen. Die Veränderung der Mineralien geht bei beiden Lichtquellen in wenigen Tagen, oft in Stunden vor sich. Von großer Wichtigkeit ist es, daß durch Radium bestrahlte Mineralien sich schneller im ultravioletten Licht verändern, als wenn man sie direkt im ultravioletten Licht bestrahlt.

Die Wirkungen der ultravioletten Strahlen bespreche ich weiter unten im Zusammenhange mit der Wirkung anderer Strahlen bei Betrachtung der einzelnen Mineralien.

Eine andere Wirkung der ultravioletten Strahlen ist ihre Lumineszenz (vgl. S. 32).

Was nun die spezielle Natur der Veränderung durch ultraviolette Strahlen anbelangt, so wird sie oft als eine chemische Wirkung dargestellt, und zwar soll der Sauerstoff hier wirken, es würde sich um Ozonbildung handeln und die Wirkung wäre eine oxydierende. Nun scheint es sich in der Tat teilweise um eine Oxydationswirkung zu handeln, aber verallgemeinern kann man dies doch nicht, da Beobachtungen von G. Bredig und Pimsel gegen diese Annahme und gegen eine Aktivierung des Sauerstoffs sprechen. Nach J. M. Eder[1]) sprechen diese Versuche auch gegen eine Annahme von besonders reaktionsfähigen Ionen in Gasen. Dann ist auch zu bemerken, daß die Wirkung der ultravioletten Strahlen auch eine reduzierende sein kann.

Vielleicht handelt es sich manchmal um eine Umwandlung von Kolloiden in Kristalloide oder auch umgekehrt in einzelnen Fällen. Ferner kann die Einwirkung eine katalytische sein. Im allgemeinen kann auch die Teilchengröße der Kolloide verändert werden.

Zum Teil bringt das ultraviolette Licht entgegengesetzte Wirkungen wie die Radiumstrahlen hervor; andererseits ergeben meine neuen Versuche eine entgegengesetzte Wirkung wie die der Erhitzung.

Darüber lassen sich verschiedene Annahmen machen, welche mehr oder weniger Begründung finden.

---

[1]) J. M. Eder, Photochemie S. 64 (1906); siehe auch Handb. d. Photogr. **1**, 3, 242ff.

Kathodenstrahlen.

A. Goldstein[1]) hat zuerst die Beobachtung gemacht, daß dauernde Verfärbungen von anorganischen Salzen und Mineralien durch Kathodenstrahlen erzeugt werden können. Bei dem Studium dieser Strahlungen ist zu beachten, daß der Körper auch stark erhitzt wird und daß daher zweierlei Einflüsse wirken, die Strahlen einerseits, die Hitze andererseits. Wir sahen aber bereits früher, daß starke Veränderung schon durch Erwärmung hervorgebracht werden kann. A. Goldstein macht bereits die Beobachtung, daß manche Farbenveränderungen nur dann bei Kathodenstrahlen eintreten, wenn diese Stoffe vorher stark erhitzt oder geschmolzen worden waren, und er nannte solchermaßen erzeugte Farben „Nachfarben". Es scheint dies vielleicht mit den auch bei anderen Strahlen beobachteten Verfärbungen zusammenzuhängen, welche viel stärker hervortreten, wenn die betreffenden Stoffe vorher stark erhitzt worden waren. Nach Goldstein sind die Nachfarben durch kleine Beimengungen erzeugt. Eine vollständige Erklärung der Goldsteinschen Nachfarben steht noch aus; doch ist es wahrscheinlich, daß bei diesen Verfärbungen die Kathodenstrahlen einerseits wirken, die Hitze andererseits. Besonders farblose Mineralien scheinen am leichtesten durch Kathodenstrahlen verfärbbar.

Ich habe neuerdings die Verfärbungen mit Kathodenstrahlen eingehend untersucht und ihren Zusammenhang mit Radiumstrahlen verfolgt. Dabei zeigt es sich, daß die Einwirkung besonders von dem Vakuum abhängig ist, und dies gilt besonders auch für das unter der Einwirkung dieser Strahlen erzeugte Phosphoreszenzlicht.

Einwirkung von Röntgenstrahlen.

Wie ich bereits im Jahre 1896[2]) nachgewiesen habe, sind die verschiedenen Mineralien für Röntgenstrahlen mehr oder weniger durchlässig, und unterschied ich damals bezüglich der

---

[1]) A. Goldstein, Ber. Berl. Akad. 1901, S. 222.
[2]) C. Doelter, N. J. Min. 1896, II, S. 87; 1897, I, S. 255.

relativen Durchlässigkeit acht Klassen zwischen solchen Mineralien, welche ganz durchlässig sind, wie Diamant, Graphit, Gagatkohle (also Kohlenstoff in seinen verschiedenen allotropen Zuständen), bis zu den ganz undurchlässigen, wie Baryt, Realgar, Auripigment, Senarmontit (Arsensesquioxyd), Braunit (Mn_2O_3), wobei also namentlich Arsenverbindungen sich durch ihre Undurchlässigkeit auszeichnen.

Spätere zahlreiche Untersuchungen haben gezeigt, daß die relative Durchlässigkeit von der Apparatur abhängig ist und daß besonders starke Apparate Durchlässigkeit ergeben, wo schwächere keine Durchlässigkeit zu zeigen vermochten. Ferner handelt es sich darum, ob starke oder schwache Röntgenstrahlen erzeugt wurden. Man kann daher nur eine relative Durchlässigkeit bezeichnen. Als Maß kann eine von O. Zoth[1]) konstruierte Stanniolskala dienen.

Es ist nun klar, daß bei der Verfärbung von Mineralien durch Röntgenstrahlen die Durchlässigkeit eine Rolle spielen muß, da größere Stücke nur dann verfärbt werden können, wenn ein gewisser Grad von Durchlässigkeit vorhanden ist. Es können aber auch mit Ausnahme der ganz undurchlässigen auch minder durchlässige Mineralien durch Röntgenstrahlen verfärbt werden, und hier wird es sich wieder um die Apparatur handeln und ob es sich um schwache oder starke Röntgenstrahlen handelt.

Wirkung von Anodenstrahlen.

Über diese Einwirkungen liegt wenig Material vor, besonders soweit es sich um dauernde Veränderungen der Farben handelt. Es ist immerhin wahrscheinlich, daß auch durch die Anodenstrahlen Veränderungen dauernder Natur erwirkt werden können. A. Pochettino[2]) hat bezüglich der durch diese Strahlen erzeugten Lumineszenz Beobachtungen ausgeführt. Er fand, daß die Einwirkung schwächer und erst bei höherem Vakuum auftrat.

---

[1]) O. Zoth, Wied. Ann. d. Phys. **58**, 344 (1896).
[2]) A. Pochettino, l. c., S. 127.

Bezüglich dauernder Verfärbungen scheint äußerst wenig bekannt zu sein.

Einwirkung der Radiumstrahlen.

Am genauesten untersucht ist die Einwirkung dieser Strahlen. Die ersten Beobachtungen über Radiumverfärbung rühren von A. Miethe[1]) her, welcher Korunde mit Radiumstrahlen verfärbte, dann von M. Berthelot[2]), der Amethyst bestrahlte, A. Bordas[3]) hat Korund behandelt. Ich[4]) habe dann eine große Zahl von Mineralien durch Radiumstrahlen verfärbt und abwechselnd die Einwirkung dieser Strahlen und der ultravioletten Strahlen, ferner die Einwirkung von Wärme betrachtet und Versuche mit Radiumstrahlen unter gleichzeitiger Einwirkung von Sauerstoff und anderer Gase untersucht[5]). Auch K. Simon[6]) hat derlei Versuche ausgeführt. Andere Versuche wurden an Gläsern durchgeführt.

Bei allen diesen, sowie an einzelnen Versuchen, welche G. Egoroff[7]) und N. Georjewsky[8]) ausführten, wirkten fast ausschließlich die β- und γ-Strahlen des Radiums. Bekanntlich senden die Radiumsalze, von welchen die meisten der genannten Beobachter das Radiumbromid $RaBr_2$ zur Verfügung hatten, während ich mit Radiumchlorid arbeitete, dreierlei Strahlen aus, die α-, β- und γ-Strahlen. Bei den Verfärbungen sind es die beiden zuletzt genannten Strahlen, welche die Verfärbung zustande bringen, was C. Doelter und H. Sirk[9]) bei Bergkristall konstatieren konnten (vgl. unten).

Die genannten Strahlen sind nämlich die einzigen, welche eine genügend große Reichweite besitzen, um größere Steine

---

[1]) A. Miethe, Ann. d. Phys. **19**, 633 (1906).
[2]) M. Berthelot, C. R. **143**, 477.
[3]) A. Bordas, C. R. **145**, 800, 874; **146**, 153, 288, 663 (1908).
[4]) C. Doelter, Sitzungsber. Wiener Akad. **117**, 1282 (1908).
[5]) C. Doelter, Das Radium und die Farben. Dresden 1910.
[6]) K. Simon, N. J. Min. etc., Beilagebd., **36**, 249 (1908).
[7]) G. Egoroff, C. R. **140**, 1017 (1905).
[8]) N. Georjewsky, J. russ. phys.-chem. Ges. **16**, 1.
[9]) C. Doelter und H. Sirk, Sitzungsber. Wiener Akad. **119**, IIa, 1091 (1910).

zu durchdringen und färben zu können. Insbesondere sind es die γ-Strahlen, welche eine 100 fach so große Durchdringung haben, wie die β-Strahlen. Sehr wichtig sind aber auch die α-Strahlen, die Radiumemanation, welche eine sehr kleine Reichweite haben, nämlich 0,05 mm, für Aluminium. Diese Strahlen können zwar keine irgend nennenswert große Steine und Mineralbruchstückchen färben, aber ihre Wirkung ist dennoch eine sehr bemerkenswerte und für die Mineralfärbung von Bedeutung. Dies hat sich erst vor ganz kurzer Zeit ergeben. Es ist dies namentlich aus den Arbeiten von J. Joly[1]) und von E. Rutherford[2]) hervorgegangen. Allerdings kann die Emanation ganz wenig eindringen, sie kann aber viel stärkere Wirkungen hervorbringen. Dies haben auch außer den genannten englischen Forschern O. Mügge[3]) und H. Hövermann[4]) nachgewiesen.

Die Färbungen werden daher im allgemeinen von den β- und γ-Strahlen herrühren, aber außer dem Phänomen der pleochroitischen Höfe, welche nur den α-Strahlen zu verdanken sind, wäre es doch auch möglich, daß diese in besonderen Fällen wirken, worüber im Kapitel VI Näheres noch mitzuteilen sein wird.

Veränderungen der optischen Konstanten durch Radiumstrahlen. Die Strahlen mit großer Reichweite, welche die Veränderung der Farben hervorbringen, scheinen keine Veränderungen der Brechungsquotienten hervorzubringen. Ein Cordieritprisma wurde vor und nach der Bestrahlung auf mein Ersuchen von Professor M. Stark gemessen und ergab keine Veränderung. N. Egoroff erwähnt, daß ein schalenförmig gebauter Rauchquarz nach der Bestrahlung Streifensysteme zeigte, welche Dichroismus zeigten. Streifensysteme erhielt ich bei Rauchquarz und Amethyst. Andere Kristalle mit Zonenstruktur, wie Titanaugit, zeigten mir keine Veränderung.

---

[1]) J. Joly, Radioactivity and Geologie. London 1909.
[2]) E. Rutherford, Phil. Mag. **19**, 192 (1910).
[3]) O. Mügge, Zentralbl. Min. usw. 1909, S. 71, 113, 142.
[4]) G. Hövermann, N. J. Min. etc., Beilagebd., **34**, 324 (1912).

Bei Baryt und Topas, welche durch β- und γ-Strahlen bestrahlt worden waren, erhielt ich keine Veränderung.

Anders verhalten sich die Kristalle gegenüber der α-Strahlung. Zu solchen Versuchen wird nicht Radium genommen, sondern Polonium (Platinblech oder Kupferblech, auf welchem Polonium elektrolytisch niedergeschlagen wurde). G. Hövermann hat Änderungen der Hauptbrechungsquotienten durch Poloniumstrahlung bei Hornblende nachgewiesen. Es ergab sich auch eine Änderung der Hauptbrechungsquotienten, des optischen Charakters, der Dispersion der Doppelbrechung, ebenso der Auslöschungsschiefe. Dasselbe trat bei Cordierit ein, die Hauptbrechungsquotienten und die Absorption werden durch Poloniumstrahlen geändert.

Leider hat der Verfasser es unterlassen, die Kristalle zu erhitzen, was wichtig gewesen wäre, um zu konstatieren, ob die Änderung dann wieder rückgängig wird, was wahrscheinlich ist.

Pleochroitische Höfe.

Eine von den Petrographen längst beobachtete Erscheinung sind die in Cordieriten, Biotiten, Hornblenden, Chloriten auftretenden pleochroitischen Höfe. Rings um einen Einschluß zeigt sich ein dunkler, pleochroitischer Hof, welcher nur unter dem Mikroskop wahrnehmbar ist; als solche Einschlüsse sind namentlich zu nennen: Zirkon, Rutil, Zinnstein, Topas, Titanit, Orthit, Pleonast, Dumortierit, Thorit, auch Erze. Da konstatiert worden war, daß die Erscheinung beim Erwärmen verschwindet, so vermutete man eine Färbung durch organische Substanz. O. Mügge[1]) gelang es, solche Höfe durch Auflegen eines Körnchens von Radiumbromid künstlich zu erzeugen. Die pleochroitischen Höfe wurden am genauesten von J. Joly[2]) untersucht, und er führte den Beweis durch die Messung der Dimensionen der Höfe, daß sie von den Strahlen herrühren, da die

[1]) O. Mügge, Zentralbl. Min. 1909, S. 71, 113, 142.

[2]) J. Joly, Phil. Mag. **13**, 381 (1907); **19**, 327, 630 (1910); siehe Radioactivity and Geology. London 1909.

Reichweite genau der der α-Strahlen entspricht. E. Rutherford[1]) wies nach, daß der Zusammenhang zwischen der Absorption der α-Strahlen und der Schichtdicke durch ein Exponentialgesetz dargestellt werden kann. Die Frage wurde dann durch W. H. Bragg und R. Kleemann[2]) weiter studiert. Beim Durchdringen irgendeines Mediums wird die Geschwindigkeit der Strahlen vermindert, ohne daß sich das Verhältnis von Ladung zur Masse ändert, und zwar proportional der Quadratwurzel aus der Schichtdicke. Die erwähnten Versuche ergaben, daß die α-Teilchen in Luft eine bestimmte Strecke zu durchlaufen vermögen, nach deren Durchlaufung ihre ionisierende Wirkung plötzlich erlischt. G. Hövermann hat dann die Versuche von J. Joly durch weitere Untersuchungen ergänzt.

Sehr wichtig ist das Verschwinden der Erscheinung der pleochroitischen Höfe durch Erwärmen. Die Temperatur beträgt etwa 100°. Darüber haben C. Doelter und St. Meyer Versuche ausgeführt, welche zurzeit noch nicht abgeschlossen sind.

Daraus folgt, daß die Gesteine, welche pleochroitische Höfe in ihren Bestandteilen zeigen, keiner hohen Temperatur ausgesetzt sein konnten. Es muß auch die Erscheinung nach der vollständigen Erstarrung eingetreten sein.

Einfluß von ultravioletten Strahlen bei durch Temperaturerhöhung veränderten Mineralien.

Bekannt war durch meine früheren Untersuchungen, daß die ultravioletten Strahlen zum Teil die Wirkung der Radiumstrahlen aufheben. Nach den vor kurzem vorgenommenen Versuchen stellte es sich aber auch heraus, was bisher unbekannt war, daß die ultravioletten Strahlen auch entgegengesetzt wie die Temperaturerhöhung wirken. Entfärbungen und Veränderungen an verschiedenen Mineralien, wie Saphir, Hyazinth, Chrysoberyll, wurden rückgängig gemacht, als diese Mineralien mit der Quecksilberbogenlampe bestrahlt wurden. Wenn

---

[1]) E. Rutherford, Radioactivity, S. 135 (1905).

[2]) W. H. Bragg und R. Kleemann, Phil. Mag. **8**, 726 (1904); **10**, 318 (1905); **11**, 466 (1906); siehe auch W. H. Bragg, Phil. Mag. **11**, 754 (1906).

auch nicht immer dieselbe intensive Farbe wieder hergestellt werden konnte, war doch der Effekt so groß, daß ganz farblos gewordene Mineralien, wie namentlich Korund und Chrysoberyll, deutlich frühere Farbentöne, wenn auch etwas hellere Töne zeigten. Die betreffenden Mineralien wurden in Wasserstoff und auch in Sauerstoff auf 550 bis 600^0 erhitzt. Das Resultat der Wiederfärbung scheint bei den in Wasserstoff erhitzten Mineralien (die Zahl der untersuchten Fälle ist bisher keine große) deutlicher als bei den in Sauerstoff erhitzten. Die Resultate bei den einzelnen Mineralien sind im fünften Hauptstück angeführt.

Demnach wurde hier ein ähnlicher Effekt erzielt, wie mit der Radiumbestrahlung nach dem Glühen; nur ist dort die Färbung eine sehr intensive, während mit ultravioletten Strahlen die Färbung viel schwächer ist. Die Deutung dieses für alle einschlägigen Fragen sehr wichtigen Versuches wäre wohl die, daß es sich bei der Entfärbung durch Erhitzen nicht um Vertreibung des Pigments handelt, sondern daß das kolloide Färbemittel wahrscheinlich nur seine Teilchengröße ändert.

Es ist auch darauf hinzuweisen, daß die Wärme- und ultravioletten Strahlen, welche bei den genannten Mineralien entgegengesetzte Wirkungen liefern, an den entgegengesetzten Enden des Spektrums liegen. Bezüglich des Vergleichs mit anderen Strahlen dürften dabei die Strahlen des Radiums in Betracht kommen, in beiden Fällen kommt die Auslösung von Elektroden zur Geltung. Übrigens zeigen ja manche Gläser, welche durch ultraviolette Strahlen bestrahlt werden, analoge Farbenwirkungen wie die der Radiumstrahlen.

Betont muß werden, daß nicht alle Mineralien sich bezüglich dieses Verhaltens der ultravioletten Strahlen gleich verhalten; neben den erwähnten und einigen anderen, welche im sechsten Hauptstück erwähnt sind, gibt es nicht wenig solche, welche nach Entfärbung durch die Einwirkung der Hitze sich zwar mit Radiumstrahlen wieder färben, gegenüber ultravioletten Strahlen aber keine Wirkung verraten lassen.

Calcit (farblos), die Quarzvarietäten, Steinsalz zeigten keine Färbung mit ultravioletten Strahlen.

Einteilung der Mineralien nach ihrem Verhalten gegenüber Strahlungen und Temperaturerhöhungen.

Man kann folgende Kategorien unterscheiden: 1. Mineralien, welche weder durch Erhitzung noch durch Strahlungen eine merkliche Veränderung der Farbe aufweisen. Es sind dies die primär gefärbten Mineralien, bei welchen das Färbemittel sich in fester Lösung befindet. Beispiele sind Rubin, gelber Diamant.

Dazu treten noch einige, bei welchen ganz geringfügige Änderungen zu konstatieren sind, wie Smaragd, roter und rosenfarbener Spinell, Andalusit.

2. Durch Erhitzung entfärbte Mineralien, die nur durch Radiumstrahlung wieder ihre frühere Farbe annehmen: z. B. Flußspat zum Teil, violetter Calcit, manche Hyazinthe.

3. Durch Erhitzung entfärbte Mineralien, welche eine andere Färbung durch Radiumbestrahlung annehmen. Beispiele: blaues Steinsalz, Kunzit, einzelne Quarzvarietäten.

4. Durch Erhitzung entfärbte, welche mit ultravioletten Strahlen ihre Farbe wieder annehmen: mancher Hyazinth.

5. Durch Erhitzung entfärbte Mineralien, welche mit ultravioletten Strahlen eine andere Färbung annehmen: Chrysoberyll, gelber Saphir.

6. Durch Radiumstrahlen veränderte Mineralien, welche durch ultraviolette Strahlen wieder ihre frühere Farbe erhalten: Kunzit, Rosenquarz, mancher Hyazinth, Saphir.

Fünftes Hauptstück.

Die Färbemittel künstlicher Edelsteine.

Die Herstellung eines künstlichen Edelsteins, welcher dieselbe Farbe hat, wie der natürliche, wurde zuerst als Beweis dafür angesehen, daß auch der natürliche Stein dasselbe Pigment habe, wie der künstlich dargestellte. Es ist aber klar, daß dies ein Trugschluß ist, denn man kann auch Glasimitationen

darstellen, welche dieselbe Farbe haben, wie die natürlichen, bei welchen jedoch sicher ganz andere Pigmente vorhanden sind. So kann man Gläser von Saphirfarbe mit Kobaltoxyd, solche von Smaragdfarbe mit Kupfer, solche mit Chromsäure herstellen, welche die Rubinfarbe haben, usw.

Insbesondere bei der Darstellung der Rubine durch E. Frémy und durch A. Verneuil[1]) werden merkliche Mengen von Chromsäure oder chromsaurem Kali (auch Chromalaun) zugesetzt. Die zur Färbung nötige Menge beträgt 2,5 Proz. Chromoxyd. Schon bei den allerersten Versuchen zur Erzeugung von künstlichem Rubin von A. Gaudin und von Elsner[2]) wurde Kaliumbichromat zugesetzt.

Auch Ebelmen[3]) setzte Chromoxyd hinzu, während H. Ste Claire Deville und Caron[4]) Fluorchrom verwendeten. E. Frémy und Feil[5]) machten die Beobachtung, daß, wenn Kobaltoxyd und eine Spur von Kaliumbichromat zugesetzt wurde, sich eine blaue Färbung ergab. Bei dem H. Goldschmidtschen Thermitverfahren erhielt man bei Anwendung von nur Eisenoxyd als Färbemittel gelbbraune Färbungen, bei Anwendung von Chromoxyd rote Färbung. F. Rinne[6]) untersuchte letztere Kristalle und fand bezüglich der Farbenabsorption dasselbe Verhalten, wie bei natürlichen Rubinen von Pegu. Er fand aber in letzteren Rubinen nur schwache Chromreaktion. Bei dem fabrikmäßigen Betriebe wird Chromalaun oder Chromoxyd in der früher angegebenen Menge zugesetzt. Ch. Friedel hat die künstlichen Rubine ebenfalls untersucht und fand, daß die mit Chromsäure gefärbten Rubine sich in der Crookesschen Röhre nicht ganz wie diese verhielten.

Ich fand, daß die Kathodenlumineszenz bei künstlichen und natürlichen Rubinen nicht dieselbe war; ebenso zeigte sich das Verhalten bei Erhitzung im Kohlenoxydstrom nicht gleichmäßig.

---

[1]) A. Verneuil, Ann. phys. et chim. 1904, S. 20; C. R. **135**, 147 (1904).
[2]) Elsner, J. prakt. Chem. **17**, 175 (1839).
[3]) Ebelmen, Ann. chim. et phys. **22**, 213 (1848).
[4]) H. Ste Claire Deville et Caron, C. R. **46**, 764 (1858).
[5]) E. Frémy und Feil, C. R. **85**, 1029.
[6]) F. Rinne, N. J. Min. etc. 1900, I, S. 168.

Im natürlichen Rubin ist Eisen konstatiert; sicher enthält er nur minimale Mengen von Chromoxyd. Es dürfte daher die Farbe der natürlichen Rubine nicht quantitativ und vielleicht auch nicht qualitativ übereinstimmen.

Was den Saphir anbelangt, so fanden bereits E. Frémy und Feil[1]), dann A. Verneuil, daß bei Zusatz von Chromoxyd auch bisweilen blau gefärbte Kristalle sich vorfanden. Auch erhielten sie vereinzelte Kristalle, welche an dem einen Ende rot, an dem anderen blau gefärbt waren. Die genannten Forscher nahmen an, daß es sich um eine Färbung durch eine niedrigere Oxydationsstufe des Chroms handle.

Später versuchte man die Saphirfärbung durch Kobaltoxyd zu erreichen; so gaben E. Frémy und Feil neben Kobaltoxyd noch eine Spur von Kaliumbichromat hinzu. Aber die Resultate der Versuche waren nicht befriedigende. L. Paris[2]) und A. Verneuil[3]) setzten diesem Gemenge noch Magnesiumsulfat hinzu, ohne jedoch einen wirklichen Saphir erhalten zu können. Es bildete sich ein blauer Spinell. Ein wirklicher blauer Saphir kam erst zustande, als A. Verneuil ein Gemenge von Eisenoxyd und Titansäure zusetzte, und zwar 1,5 Proz. Magneteisen mit 0,5 Proz. Titansäure. A. Verneuil hat dann die natürlichen Saphire untersucht (siehe die Analysen unten) und durch die Analyse gezeigt, daß zwar eine quantitative Übereinstimmung der künstlichen Saphire mit den natürlichen nicht existiert, wohl aber eine qualitative. Immerhin scheinen noch Abweichungen des natürlichen und künstlichen Saphirs vorhanden zu sein, wie ich aus dem nicht übereinstimmenden Verhalten gegenüber Radiumstrahlen fand.

Bei gelben Kunstsaphiren sollen Zusätze von Eisen, Nickel, Uran, Titan, Thallium vorhanden sein, die wohl nicht alle in den natürlichen Steinen vorhanden sein dürften[4]). Übrigens fand R. Jezek[5]), daß ein tiefgelber Stein nach acht Monaten

---

[1]) E. Frémy und Feil, l. c.

[2]) L. Paris, C. R. **147**, 933 (1908).

[3]) A. Verneuil, C. R. **150**, 185 (1910).

[4]) R. Brauns, Handwörterb. d. Naturw. 8, 968.

[5]) B. Jezek, Příroda, 8, 233. Brünn.

seine Farbe verloren hatte. Bei violettem Kunstsaphir wird auch Vanadin oder Manganoxydul vermutet.

Bei blauem Spinell, welcher durch Kobaltoxyd gefärbt wird, dürfte die Übereinstimmung der Färbemittel nicht vorliegen.

Wenden wir uns zu einem weiteren, sehr wichtigen Edelstein, dem Smaragd, so scheint hier das Problem des Pigments einfacher zu sein. P. Hautefeuille und A. Perrey[1]) stellten die grüne Farbe durch Zusatz von Chromoxyd her. Es scheint auch der natürliche Smaragd Chromoxyd zu enthalten, so daß hier wirklich Chromoxyd in beiden Fällen das Pigment zu sein scheint.

Sechstes Hauptstück.

Die Färbemittel der einzelnen Mineralien.

Versuche, sei es durch Analyse, durch Temperaturerhöhung, durch chemische Einwirkung der Gase, durch Strahlungen usw. sind naturgemäß nicht bei allen Mineralien gemacht worden. Hauptsächlich untersucht sind die Edelsteine und überhaupt die wichtigeren Mineralien, von denen besonders zu nennen sind (außer den Edel- und Schmucksteinen):

Silikate: Orthoklas, Turmalin, Epidot, Granat, Spodumen, Wollastonit, Olivin, Cyanit (Disthen), Ultramarin mit Lasurstein und Hauyn, Willemit, Hemimorphit, Euklas, Cordierit, Phenakit.

Carbonate: Kalkspat, Gips, Rhodochrosit, Smithsonit, Spateisen.

Sulfate: Anhydrit, Gips, Baryt, Cölestin.

Phosphate: Apatit, Diadochit, Pyromorphit, Monazit.

Molybdate: Wulfenit.

Aluminate: Spinell, Chrysoberyll.

---

[1]) P. Hautefeuille und A. Perrey, C. R. **106**, 1800 (1888); **107**, 786 (1889).

Haloidsalze: Steinsalz, Sylvin, Flußspat, Kryolith, Kalomel, Sublimat.

Oxyde: Quarz, Korund.

Von Edelsteinen und Schmucksteinen sind zu nennen: Diamant, Amethyst, Citrin und Rauchquarz, Topas, Beryll, Smaragd, Cordierit (Wassersaphir), edler Granat, Pyrop, grüner Granat, Chrysoberyll, Rubin, Saphir, Hyazinth, grüner Zirkon, Achat, Opal.

Diamant.

Diamant kann sowohl farblos vorkommen als auch in zarten Färbungen, wie gelb, blau, grün, rosa, braun, violett, blaugrau, braungelb, auch schwarzblau, selten braun oder nahezu schwarz. Durch Analyse ist in Diamanten, aber natürlich nur in einzelnen Vorkommen, Eisen, Titan, Samarium nachgewiesen. Es entsteht die Frage, ob in allen Diamanten derselbe Farbstoff oder verschiedene Pigmente vorkommen. Da nun die Diamanten von verschiedenen Fundorten nicht stets dieselbe Farbe haben, so ist es wahrscheinlich, daß die Vorkommen verschiedener Fundorte nicht dasselbe Pigment haben.

Verhalten bei hohen Temperaturen. Die Diamantfarben sind bei hoher Temperatur äußerst widerstandsfähig. Daher ist die frühere Ansicht, als handle es sich um organische Färbemittel, widerlegt. Ich habe gelbe, braune, grünliche Diamanten, welche in Kohle eingewickelt waren, über 2000° erhitzt, ohne daß die Farbe geschwunden wäre. Eine Änderung der Farben trat nicht ein, so daß das Färbemittel ein sehr stabiles sein muß.

Ferner wurden von mir[1]) Versuche in Sauerstoff und in Wasserstoff sowie in Stickstoff unter Erhitzen bis 1500° ausgeführt. Gelber Diamant blieb unverändert. Dasselbe trat ein, als gelber Diamant in Kohlenoxyd, Chlorgas, Fluorwasserstoffgas erhitzt wurde. Nach Moissan[2]) soll gepulverter Diamant, in Wasserstoffgas erhitzt, heller werden. Schwefel-

---

[1]) C. Doelter, Mineralchem. **1**, 36. Dresden 1912.

[2]) H. Moissan, Der elektrische Ofen, deutsche Übersetzung, S. 116. Berlin 1897.

dioxyd, Stickstofftrioxyd und auch Schwefelsäuredämpfe blieben ohne Einfluß auf die Farbe.

Dagegen erleiden braune Diamanten kleine Veränderungen. Sie wurden, in Wasserstoffgas erhitzt, bei Weißglut heller, schwarzbrauner brasilianischer Diamant wurde violett. Ein hellgrüner brasilianischer Diamant wurde fast farblos. Von früheren Versuchen möchte ich erwähnen einen Versuch von Fr. Wöhler[1]), welcher bei grünen Diamanten Braunwerden beobachtete und den von Halphen[2]), über den E. v. Baumhauer[3]) berichtete, wonach ein farbloser Diamant, bei Luftabschluß erhitzt, rosa geworden sein soll, welche Farbe sich im Sonnenlicht wieder verlor.

Farbenveränderung bei Bestrahlung. Kathodenstrahlen färben weißen Diamant bräunlich, Röntgenstrahlen, für welche Diamant sehr durchlässig ist, hatten keine Verfärbung zur Folge. Sowohl mit ultravioletten Strahlen (die keine Farbenänderung hervorbringen), als auch mit Kathoden-, Röntgen- und Radiumstrahlen tritt Phosphoreszenz ein. Nach Chaumet phosphoreszieren jene Diamanten mit ultravioletten Strahlen, die das größte Feuer haben, und umgekehrt. E. Engelhardt[4]) fand, daß bei schwach gefärbten Diamanten die Lumineszenz stärker war als bei farblosen, die von ihm beobachtete Lumineszenz mit ultravioletten Strahlen zeigte sehr verschiedene Farben, blau, grün und rosenrot. Dies würde auf verschiedene Beimengungen deuten.

Dauernde Verfärbung konnte bei Bestrahlung mit Radiumstrahlen von mir nur in geringem Maße konstatiert werden. Bei farblosen erzielte ich schwache Braunfärbung, A. Miethe eine Gelbfärbung. Nach W. Crookes[5]) soll ein farbloser Diamant bläulich geworden sein, was ich nicht bestätigen konnte. Ich[6]) erzielte bei braunem Diamant mit Röntgenstrahlen eine

---

[1]) Fr. Wöhler, Ann. Chem. u. Pharm. **41**, 437 (1842).
[2]) Halphen, C. R. **62**, 1036 (1866).
[3]) E. v. Baumhauer, Pogg. Ann. **128**, 176.
[4]) E. Engelhardt, Inaug.-Diss., S. 14. Jena 1912.
[5]) W. Crookes, Proc. R. Soc. **74**, 47 (1904).
[6]) C. Doelter, Miner.-Chem. **1**, 35 (1912).

violettgraue Färbung, gelber wurde mehr reingelb. Von grünen brasilianischen Diamanten wurde einer mehr bläulichgrün, ein anderer mehr reingrün. Die durch Strahlung erzielten Veränderungen schwinden durch Erwärmen.

Farbstoff. Aus dem verschiedenen Verhalten kann man den Schluß ziehen, daß es sich vielleicht bei gelben, braunen, grünen und bläulichen Diamanten teilweise um verschiedene Pigmente handelt; insbesondere ist das Pigment der brasilianischen und Kapdiamanten verschieden. Es kann sich bei den gelben und braunen entweder um Oxyde oder um Carbide handeln; wegen der überaus großen Stabilität bei hohen Temperaturen wären Carbide wahrscheinlicher als Oxyde. Es ist jedoch nicht möglich anzugeben, um welchen Farbstoff es sich handelt. Vielleicht ist Chrom vorhanden, da in den Begleitmineralien der Kapdiamanten Chrom vorkommt. Bei den brasilianischen braunen Diamanten dürfte Titan und Eisen vorkommen; diese Elemente sind auch unter den Begleitmineralien stark vertreten; unter diesen sind auch Phosphate der seltenen Erden bemerkenswert. Der grüne Diamant ist möglicherweise auch durch Chromoxyd gefärbt[1]).

Aus allem geht die bestehende Unsicherheit bezüglich der Natur des Pigments hervor, die durch zahlreiche, auch neueste Versuche nicht geklärt ist.

Beryll (Smaragd und Aquamarin).

Der gewöhnliche Beryll ist grau, weiß, gelblich, reinster Beryll wäre farblos. Als Edelsteine kommen vor: Goldberyll, Smaragd und Aquamarin, selten sind Rosaberylle. Beim Smaragd liegt ein anderes Färbemittel vor, als bei den anderen Beryllen, die eben genannt wurden. Man muß ihn daher getrennt von den übrigen behandeln.

Smaragd. Die Farben sind tiefgrüne, blaugrüne, es kommen auch solche vor, welche einen leisen Stich ins Gelbgrüne zeigen. Smaragd wird durch Temperaturerhöhung nicht verändert. In Sauerstoff wird er etwas heller, in reduzierenden

[1]) Vgl. C. Doelter, Min.-Chem. **1**, 36.

Gasen kaum verändert. Auch die Radiumstrahlung und die ultravioletten Strahlen verändern ihn kaum. Man hat daher Grund zu der Annahme, daß hier ein isomorph beigemengtes Färbemittel vorliegt, als welches ein analoges Chromoxydsilikat, in welchem die Tonerde durch Chromoxyd vertreten, anzunehmen ist, oder das Chromoxyd ist in fester Lösung. Wenn aber, wie es wahrscheinlich ist, Chromoxyd das Pigment ist, wird es in kleiner Menge vorhanden sein, da manche Analysen kein Chrom aufweisen und nur in einzelnen Analysen Chromoxyd quantitativ konstatiert ist. P. Hautefeuille und A. Perrey[1]) stellten künstlichen Smaragd her, welcher bei Zusatz von Chromoxyd grün, bei Zusatz von Eisenoxyd grüngelb wurde (vgl. S. 53).

Es ist also möglich, daß noch eine zweite Beimengung vorliegt.

Aquamarin und Goldberyll. Aquamarin wird die meergrüne Varietät des Berylls genannt, oft überwiegt der blaue, anderemal der grüne Ton, manche sind tief gefärbt, andere fast farblos. Der Goldberyll zeigte goldgelbe Farbe, der Aquamarin-Chrysolith mehr gelbgrüne. Es ist wahrscheinlich, daß hier ein und dasselbe Pigment vorliegt. Allerdings wäre bei dem letzgenannten Aquamarin-Chrysolith die Möglichkeit einer isomorph beigemengten kleinen Menge von Eisenoxyd möglich, was im Hinblick auf den vorhin erwähnten Versuch von P. Hautefeuille und A. Perrey nicht ausgeschlossen ist.

Jedenfalls zeigen Aquamarin wie auch Goldberyll und die Varietät Chrysolith-Aquamarin nicht das Färbemittel des Smaragds. Es liegt wahrscheinlich ein dilutes Pigment vor, wie aus dem Verhalten in der Hitze hervorgeht. Während nämlich Smaragd beim Erhitzen sich kaum verändert, werden Aquamarin und Goldberyll wie auch gelber Beryll entfärbt. Bei einem von mir ausgeführten Versuche wurde gelber Beryll in der Wärme in blauen übergeführt. Eine Rückfärbung gelang nicht. Dagegen wurden hellgrüne Smaragde etwas dunkler.

---

[1]) P. Hautefeuille und A. Perrey, C. R. **106** (1888); **107**, 786 (1888).

Bei sehr hoher Temperatur tritt bei allen Beryllen von verschiedener Farbe Trübung ein, welche mit Zersetzung verbunden sein dürfte.

W. Hermann[1]) beobachtete bei Erhitzung in Sauerstoff bei gelbgrauem Beryll Entfärbung. In Leuchtgas wird Beryll stark grau. Die Entfärbung hatte früher zu der Vermutung geführt, daß ein organisches Färbemittel vorliege, was gegenwärtig unwahrscheinlich ist.

Das Verhalten der verschiedenen Smaragde und Aquamarine ist übrigens nicht stets dasselbe, eine Erscheinung, welche auch die Zirkone zeigen. So wurde ein tiefgrüner Smaragd aus Sibirien etwas heller, ein sibirischer Aquamarin änderte den Farbenton dahin, daß er mehr blau wurde, in Übereinstimmung mit dem vorhin erwähnten gelben Beryll; bei 300° wurde er etwas dunkler und die Farbe ging von ursprünglich 16 r zu 17 p der Raddeschen Skala über. Dieser Aquamarin wurde dann den Strahlen der Quecksilberlampe ausgesetzt und änderte sich etwas.

Gegenüber den Röntgenstrahlen wird Aquamarin dahin verändert, daß es mehr bläulich wird. Ebenso wirken Radiumstrahlen. Der durch Radium veränderte Aquamarin wird durch ultraviolette Strahlen nicht mehr verändert.

Was die Lumineszenz anbelangt, so beobachtete E. Engelhardt schwache hellgrüne Lumineszenz, bei einem amerikanischen starke.

Wir kommen also zu dem Resultat, daß die gelben und blauen Varietäten dasselbe Pigment haben; es dürfte sich auch hier um ein kolloides Pigment handeln, wobei vielleicht nur die Teilchengröße maßgebend ist. In der Wärme dürfte diese größer sein und daher die blaue Färbung diesen größeren Teilchen entsprechen. Über die chemische Natur des Färbemittels läßt sich nichts sagen. Berylle enthalten oft Lithium, Cäsium, Rubidium. Eine seltene Varietät, der Worobieffit, ist durch Rosafarbe ausgezeichnet; er enthält nach W. Vernadsky[2])

---

[1]) Zeitschr. f. anorgan. Chem. **60**, 371 (1908).

[2]) W. Vernadsky, Tr. Musée géol. Pierre-le-Grand, St. Petersburg, II, S. 91; N. J. Min. 1909, II, S. 21.

3,10 Proz. Cs_2O. Dagegen zeigte ein Rosaberyll von Madagaskar, den neulich L. Duparc[1]) untersuchte, kein Cäsium, wohl aber Lithium. Es gibt aber auch cäsiumhaltige Berylle, welche keine Rosafärbung zeigen. Vielleicht hängt die Färbung mit Lithiumsilikat zusammen, welches durch Radiumstrahlen elektrolysiert wird.

Das Verhalten in reduzierenden und oxydierenden Gasen ist nicht sehr verschieden, und das Färbemittel wird durch diese Behandlung nicht zerstört, sondern nur verändert, vielleicht nur durch Änderung des Aggregatzustandes oder der Teilchengröße. Man kann daher nur Vermutungen äußern, von welchen die eine die ist, daß Chromverbindungen vorliegen sollen, was aber meiner Ansicht nach weniger wahrscheinlich ist.

Phenakit.

Mit diesem Berylliumsilikat, welches in der Natur teils farblos, seltener gelblich gefärbt ist, habe ich Versuche ausgeführt, wobei es sich ergab, daß es mit Radiumstrahlen eine sehr schöne Orangefarbe annimmt (4 Proz.).

Bei der darauf folgenden Bestrahlung mit der Quecksilberlampe wurde es rasch wieder farblos.

Spodumen (Hiddenit und Kunzit).

Der Spodumen ist farblos oder grünlichgrau, grau. Es kommen jedoch zwei stark gefärbte Edelsteinvarietäten vor, die eine grüne führt den Namen Hiddenit und ist gelbgrün, die andere, der Kunzit, ist lilafarben. Durch Radiumstrahlen wird Hiddenit mehr grün, heller, und nach Radiumstrahlung durch ultraviolette Strahlen auch etwas heller; Glühen danach macht ihn wieder etwas dunkler. Röntgenstrahlen färben ihn mehr grün. Hiddenit, im Sauerstoffstrom geglüht, wird hellgrau, in reduzierenden Gasen dunkler. Im ganzen sind die Veränderungen keine großen[2]).

---

[1]) L. Duparc, M. Wunder und R. Sabot, Bull. soc. min. **34**, 210 (1911). Siehe auch E. Kunz, Am. Journ. **31**, 45 (1911).

[2]) C. Doelter, Das Radium und die Farben, S. 23. Dresden 1910.

Von Kunzit ist es bekannt, daß er durch Radium sehr rasch bläulichgrün wird. Was das Verhalten beim Erhitzen anbelangt, so wird der Kunzit in Sauerstoff bei 240° eher etwas tiefer gefärbt, dann fängt die Entfärbung an, welche bei 370° vollständig ist. Auch in Wasserstoff entfärbt er sich. Entfärbter Kunzit wird durch ultraviolette Strahlen nicht mehr gefärbt. Geglühter Kunzit wird durch Radium wieder grün. Ultraviolette Strahlen färben grünen Kunzit wieder lila. Während Spodumen keine Lumineszenz mit Radiumstrahlen ergibt, zeigt Kunzit starke Lumineszenz.

Analytisch ist im Kunzit Zink und Mangan nachgewiesen, welche wahrscheinlich die überaus starke Lumineszenz dieses Minerals hervorrufen. Es ist immerhin möglich, daß in diesem Falle die lila Färbung zum Teil durch Mangan hervorgerufen wird. Es wäre hier, wie in anderen Fällen, auch denkbar, daß zwei verschiedene Pigmente vorhanden sind, vielleicht Mangan und Chrom, welch letzteres bei Radiumbestrahlung hervortritt und welches im Hiddenit, in welchem die lila Farbe fehlt, allein hervortritt. Andererseits ist es aber eher denkbar, daß ein und derselbe Farbstoff entweder eine kolloide Manganverbindung oder vielleicht metallisches kolloides Lithium bald lila oder bald grün färben kann.

Eine Entscheidung läßt sich nicht treffen. Zu bemerken ist, daß unter den Gläsern, welche Mangan enthalten, keines diese abwechselnde Färbung von Lila und Grün zeigt. Daher ist die Natur des Färbemittels nicht mit Wahrscheinlichkeit anzugeben.

Topas.

Die Farben des natürlichen Topases sind weingelb, bei brasilianischem honiggelb, orange, auch mit rosa Stich; die sibirischen sind farblos oder auch hellgrün, blaugrün, auch gelblichgrün, rosa; die Topase vom Schneckenstein sind blaßgelb bis weingelb, oft mit Stich ins Graue. Das Verhalten bei Temperaturerhöhung ergibt ein Verblassen. Die Rosafarbe der brasilianischen Topase soll nur auf künstlichem Wege erzeugt werden, brasilianischer wird, im Sauerstoff-

strom erhitzt, farblos und nimmt beim Erkalten eine rosarote Farbe an. In Leuchtgas wurde ein solcher mehr violett und schwach dunkler; die Veränderung ist jedoch gering. Beim Erhitzen in Stickstoff wird er lila; in Salmiakdampf blaßrötlich, in Ammoniak schwach rötlich, in Wasserstoff schwach rosa, in Schwefeldampf grün. Im allgemeinen wird er also rosa oder lila.

Gegenüber Strahlungen verfärbt er sich mit Röntgen- und Radiumstrahlen. Die ersteren erzeugen bei farblosem Topas zart gelbliche Farbe, die letzteren Orangefarbe. Glüht man hernach, so wird er wieder farblos. Ultraviolette Strahlen gaben weingelbem Topas, welcher durch Radiumstrahlen lila-orange geworden war, seine Farbe wieder. Kathodenstrahlen hatten wenig Wirkung.

Für brasilianischen Topas fand ich, daß die Verfärbungstemperatur, bei welcher er von weingelb (4 p.) mehr rot wurde, 300^{0} betrug, während die Temperatur der Rosafärbung 480^{0} war; bei 600^{0} war er ganz rosa, welche Farbe er beim Erkalten beibehielt (13 p.).

Die nachträgliche Bestrahlung dieses Topases mit der Quecksilberlampe ergab wieder die gelbe Färbung.

Natur des Farbstoffs. Man vermutete früher stets organische Färbemittel, doch ist dies, trotzdem Ehrhardt und A. Stelzner in demselben flüssige Kohlenwasserstoffe nachweisen, nicht richtig, da farbloser und entfärbter durch Radium wieder gefärbt wird. Leider läßt sich über die Natur des Pigments nur sagen, daß es wahrscheinlich kolloid ist und daß wohl derselbe Farbstoff bei den verschiedenen Varietäten vorhanden ist, ohne daß wir bezüglich des Pigments Anhaltspunkte hätten.

Cyanit (Disthen).

Das an und für sich farblose Mineral verändert sich mit Radiumstrahlen kaum, ebensowenig mit Kathodenstrahlen. Beim Erhitzen in Sauerstoff auf 600^{0} war die Farbe nur wenig heller geworden. Es dürfte keine Radiumfarbe vorliegen. Über den Farbstoff läßt sich nichts sagen.

Über Andalusit läßt sich wenig sagen. In Sauerstoff oder Wasserstoff bei 660° geglüht, wurde dunkelrotgelber Andalusit mehr violett und heller.

Turmalin.

Turmalin zeigt die verschiedensten Färbungen, und wir sahen, daß an ein und demselben Kristall ganz verschiedene Farben vorkommen können.

K. Simon hat Versuche mit Turmalin ausgeführt. In Wasserstoff wurde grüner bei Rotglut farblos, nimmt aber seine ursprüngliche Farbe wieder an, dunkelroter wurde jedoch durch Glühen schwach grünlich, fast farblos, ebenso rotvioletter blieb fast farblos; ein brauner zeigte nach dem Erkalten hellgelblichgrüne schwache Färbung. In Sauerstoff veränderte sich sattgrüner nicht. Rosenfarbener wurde hellgrün, ebenso bräunlicher.

W. Hermann fand, daß ein zweifarbiger Elbaner Kristall in Sauerstoff dunkler wurde. Ein gelbgrüner Turmalin wurde in Wasserstoff heller.

Verhalten mit Radiumstrahlen. Die Veränderungen sind gering. Der Rosaturmalin wurde, in Sauerstoff bestrahlt, schwach grünlich, in Wasserstoff fast farblos. Helle Teile zweifarbiger Turmaline wurden mit Radiumstrahlen rosa oder gelbgrünlich, dunkelblaue oder dunkelgrüne änderten sich nicht. Ultraviolette Strahlen wirken nach Radiumbestrahlung nur schwach. Auch Kathodenstrahlen hatten geringste Wirkung[1]).

K. Simon fand bei grünem Turmalin Veränderung ins Rötliche. Demnach dürfte in den Turmalinen in der Natur wohl die Färbung nicht durch Radiumstrahlen erzeugt sein, es handelt sich eher um eine isomorphe Beimengung. Möglicherweise ist aber bei einzelnen Turmalinen auch ein kolloides Färbemittel vorhanden.

Ultramarin.

Man nahm früher allgemein an, daß es sich bei Ultramarin nicht um ein Pigment handle, sondern daß hier eine idio-

[1]) Siehe C. Doelter, Das Radium und die Farben, S. 25.

chromatische Farbe vorliege. D. Asch und W. Asch[1]) nehmen chemisch gebundene Sulfurete an und meinen, daß bei Ultramarin die Nietzkische Regel anwendbar sei (vgl. S. 12). Neuere Untersuchungen zeigen, daß es sich eher um ein kolloides Färbemittel handle[2]). J. Hoffmann[3]) stellte ein Borultramarin dar, also chemisch ganz verschieden von dem gewöhnlichen, welches ebenfalls blau war.

Man unterscheidet chemisch das kieselsäurearme und das kieselsäurereiche Ultramarin. Das erstere Silikat ist das Silikat $(NaAlSiO_4)_2$, während im letzteren ein Überschuß von SiO_2 vorhanden ist, wie im natürlichen Nephelin. Die Farben sind weiß, grün, blau; bei kieselsäurereicheren beobachtet man auch rote und gelbe Farben, auch violette. Abgesehen von diesen Natriumultramarinen gibt es noch solche, in welchen das Natrium durch Silber vertreten ist, auch kann Schwefel durch Selen und Tellur vertreten sein.

Nehmen wir nur die schwefelhaltigen, so läßt sich ihre Formel so schreiben, daß sie zusammengesetzt erscheinen aus $(NaAlSiO_4)_6 \,.\, Na_2S$, und verschiedenen Mengen von Schwefel zwischen 2 und 3 Mol. schwankend. J. Hoffmann vertritt die Ansicht, daß kolloider Schwefel als Pigment diene. Dies wird durch die von mir aufgestellten Formen ersichtlich. P. Fenarolli[4]) hat sich auch eingehender darüber geäußert und ist dieser Ansicht, insbesondere für Silikatgläser, welche mit Selen und Tellur gefärbt sind.

Es ist bei Ultramarin ein- und dasselbe Färbemittel vorhanden, nämlich Schwefel in verschiedenen Teilchengrößen.

Was die natürlichen Ultramarine anbelangt, nämlich Lasurstein, Hauyn, Nosean, so zeigt ersterer stets blaue Färbung, während die beiden anderen grünlich-rötlich sind. P. Gaubert fand, daß graue Noseane beim Glühen blau oder auch violett werden. Beim Glühen in Schwefeldampf wird blasser Hauyn blau. Manche Sodalithe, welche außer dem früher erwarteten

---

[1]) D. Asch und W. Asch, Die Silikate. Berlin 1911.

[2]) C. Doelter, Sitzungsber. Wiener Akad. **124**, I, 37 (1915).

[3]) J. Hoffmann, Kolloid-Zeitschr. **10**, 275 (1912).

[4]) P. Fenarolli, ebenda **16**, 53 (1915).

Silikat $NaAlSiO_4$ noch NaCl enthalten, sind blau, andere meistens farblos. Sie enthalten kleine Mengen von Schwefel.

Verhalten gegenüber Radiumstrahlen. Ich habe mehrere Versuche mit Radiumstrahlen unternommen. Weißes und blaues Ultramarin verändert sich nicht. Angewandt wurden 100 g $RaCl_2$. Violettes Ultramarin wird rötlichbraun, grünes mehr dunkel und etwas blaugrün. Was den Hauyn anbelangt, so wird blaßblauer mehr dunkelblau mit violettem Stich. Sonnenlicht hat auf Hauyn eine stärkere Wirkung als auf künstliches Ultramarin, ebenso ultraviolette Strahlen, die Mineralien werden mehr blaßblaugrau[1]).

Das Verhalten gegenüber Radiumstrahlen erinnert an das der Sulfate des Bariums und Strontiums, Baryt und Cölestin, sie werden unter dem Einfluß der Radiumstrahlen bläulich, welche Farbe auch natürliches Vorkommen zeigt. Wahrscheinlich tritt eine Reduktion des Sulfats und Bildung von kolloidem Schwefel ein.

Die blaue Farbe dürfte die Sättigungsfarbe unter dem Einfluß von Radiumstrahlen sein, das weiße enthält überhaupt keinen Überschuß an Schwefel, wie aus der Formel hervorgeht, und kann daher auch keine Farbe zeigen. Das Erhitzen in Schwefeldampf bringt Blaufärbung hervor. Man könnte einwenden, daß Schwefeldampf gelb ist, jedoch ist es mehr als wahrscheinlich, daß die Farbe von der Teilchengröße, dem Dispersitätsgrad, abhängig ist.

Durch isomorphe Färbemittel sind die folgenden Mineralien gefärbt:

Granat, Vesuvian, Epidot, Olivin, Axinit, mitunter Talk. Daher entfällt eine weitere Betrachtung dieser Mineralien. Spateisen ist durch Eisenoxyd etwas gelb gefärbt, Manganspat hat idiochromatische Färbung durch Mangan.

Zinkspat ist an und für sich farblos; die mitunter auftretende grüne Färbung dürfte durch NiO hervorgerufen sein.

---

[1]) P. Gaubert, Bull. soc. min. **28**, 184 (1905).

Kalkspat ist mitunter, wie das Vorkommen von Joplin, violett gefärbt. Möglicherweise liegt hier eine Radiumfärbung vor, da durch Bestrahlung die Farbe etwas intensiver ist. Ob hier eine Manganverbindung vorliegt, läßt sich nicht entscheiden, ist aber wenig wahrscheinlich.

Anhydrit und Gips.

Anhydrit wird durch Radiumstrahlen gelblich und nimmt die Farbe des Steinsalzes an. Die Paragenesis dieses Minerals, welches auf Salzlagerstätten vorkommt, läßt es möglich erscheinen, daß Beimengungen von Steinsalz die gelbliche Färbung hervorbringen; indessen ist es auch denkbar, daß dieselbe Färbung wie bei Baryt vorliegt (siehe unten).

Anhydrit phosphoresziert nach E. Engelhardt nur schwach mit ultravioletten Strahlen.

Gips wird durch Radiumstrahlen nicht verändert; er phosphoresziert sehr stark mit ultravioletten Strahlen (E. Engelhardt). Er zeigt auch mit Radiumstrahlen Lumineszenz.

Baryt und Cölestin.

Diese kommen auch in der Natur mitunter bläulich vor. Auch gelbliche sind bekannt. Weißer Baryt wird durch Radiumstrahlung blau; ebenso verhält sich gelblicher Baryt, und ganz übereinstimmend ist das Verhalten von Strontiumsulfat (Cölestin).

Kathodenstrahlen verleihen geglühtem Strontiumsulfat eine blaßblaue Farbe, ebenso wird geglühtes Bariumsulfat grünlichblau. Lumineszenz tritt nicht ein. Mit ultravioletten Strahlen phosphoresziert Cölestin nach E. Engelhardt meistens stark, doch sehr ungleich bei verschiedenen Vorkommen. Die Phosphoreszenz von Baryt ist mittelstark. Ein amorpher Niederschlag von Bariumsulfat zeigte bei der Bestrahlung mit Radiumstrahlen schwache bräunlichviolette Farbe. Ich halte es für wahrscheinlich, daß die blaue und wohl auch die gelbe Farbe durch kolloiden Schwefel hervorgebracht wird und daß dies sowohl bei den blau gefärbten Mineralien, als auch bei der künstlichen

Färbung durch Radiumstrahlen zutrifft. Ultraviolette Strahlen wirken teilweise entgegengesetzt, indem die blaue Färbung mehr ins Graue übergeht.

Bemerkenswert ist, daß der radioaktive Baryt von Karlsbad nicht blau ist, sondern eher einen Stich ins Gelbliche zeigt. Wahrscheinlich handelt es sich bei blauem und gelbem Schwefel um dasselbe Pigment.

Wulfenit.

Mit Radium tritt keine merkliche Veränderung ein bei gelbem Wulfenit. E. Dittler[1]) stellte in meinem Institut einige Versuche mit Wulfenit an. Beim Erhitzen im Sauerstoffstrom veränderte er sich von bräunlichgelb zu zitronengelb. In Luft bei 700° fand keine Veränderung statt, im Kohlensäurestrom verblieb die Farbe bis 1070°, dann schmilzt er.

Der Quecksilberlampe ausgesetzt, wurde gelber Wulfenit orange und dabei dunkler. Synthetischer Wulfenit wurde fast schwarz. Nach E. Dittler ist die frühere Annahme eines organischen Färbemittels irrig, auch Chrom- oder Vanadinverbindungen sind ausgeschlossen. Wahrscheinlich ist kolloide Molybdänsäure das Färbemittel.

Apatit.

Dieses an und für sich farblose Mineral kommt auch mit grünen, violetten Tönen vor. Radiumbestrahlung erzeugt bei letzteren mehr reinviolette Farbe. W. Pupke[2]) vermutet im Apatit Manganbeimengung, was jedoch nicht sehr wahrscheinlich ist. Auch hier handelt es sich um eine Radiumfarbe, welche vielleicht dieselbe ist, wie bei violettem Flußspat, also vielleicht Calciumfärbung.

Apatit zeigt mit ultravioletten Strahlen nach E. Engelhardt starke Lumineszenz; nach A. Pochettino zeigt er grünlichgelbe Kathodenlumineszenz.

---

[1]) Zeitschr. Krist. **53**, 103 (1913).

[2]) W. Pupke, Inaug.-Diss. Bonn 1908.

Interessant war das Verhalten eines farblosen Apatits von der Knappenwand. Mit Radiumstrahlen wurde er 40p, also graulichviolett, wie es auch manche natürliche Apatite zeigen, die Farbe schwindet durch die ultravioletten Strahlen rasch. Violetter Apatit von Anburn durch Glühen entfärbt, wurde durch Bestrahlung ebenfalls dunkelviolett. Daraus geht hervor, daß die violette Färbung der Apatite eine Radiumfärbung ist und daß sie nicht von Manganoxyd herrührt. Welches aber die Natur des Färbemittels ist, läßt sich nicht sagen, die Analogie mit Flußspat ließe sich auf die Bildung von Calciummetall schließen.

Spinell.

Spinell kann sowohl farblos sein, als auch rot, wie im Balasrubin, Rubinspinell, rosa, violett, gelbrot, hyazinthrot, dann aber auch blau, dunkelgrün bis schwarz (Pleonast).

Verhalten bei Erhitzung. Mit Spinell machte ich nur wenig Versuche, der rote Spinell verhält sich wie der Rubin, er verändert seine Farbe beim Glühen, nimmt sie aber wieder beim Erkalten an, wird aber nicht grün wie Rubin. Der blaue Spinell erfuhr keine große Änderung.

Verfärbungsversuche fehlen fast ganz. Mit Radiumstrahlen trat keine Änderung ein. Beim Erhitzen in Wasserstoff wurde er deutlich zinnobergrau (32 m), während er mit Sauerstoff sich nur unmerklich änderte. Ultraviolette Strahlen hatten die Tendenz, die erwähnte Färbung wieder etwas rückgängig zu machen. Ein Hellerwerden wurde nicht beobachtet.

Das Färbemittel des roten Spinells ist wahrscheinlich ein Metalloxyd, welches isomorph beigemengt ist, da es sehr stabil ist und in der Hitze nicht vertrieben werden kann. Das Verhalten in der Hitze ist aber verschieden von dem des Rubins, da er nicht, wie dieser, vorübergehend grün ist. Daher ist es auch zweifelhaft, ob es sich um Chrom handelt. Durch Behandlung mit Natronlauge und Chlor konnte ich Spinell entfärben; dies spricht für eine Eisenverbindung. Der grüne und schwarze Spinell ist wohl durch Eisenoxydul gefärbt.

Was den blauen Spinell anbelangt, so liegen zu wenig Daten vor, um einen Schluß ziehen zu können.

Ein blaßblauer Spinell wurde durch Radiumbestrahlung in der Intensität der Farbe kaum verändert, aber der Farbenton war ein anderer, er wurde von 18 m zu 17 p umgewandelt. Es dürfte vielleicht ein dilutes Färbemittel in diesem Falle, also abweichend von dem des roten Spinells, vorliegen. Die mit Radiumstrahlen behandelten blauen Spinelle ergaben dann bei der Bestrahlung mit der Quecksilberlampe hellere Färbung.

Flußspat.

Dieses Mineral, welches die verschiedensten Farben: gelbe, grüne, orange, blaugrüne und violette zeigt und auch farblos vorkommt, ist durch Radium und nicht durch organische Substanz gefärbt, wie früher allgemein angenommen worden war. Die Sättigungsfarbe ist die blauviolette oder tief grünlichblaue. Die Farbe wird schon bei höchstens 200° zerstört. In allen Gasen wird durch Erhitzung die Farbe zerstört. Ultraviolette Strahlen bringen die ursprüngliche Farbe nur zum Teil zurück, aber nicht gänzlich. Der Rosaflußspat hat ein etwas abweichendes Verhalten, indem Radiumstrahlen die Farbe nur etwas verstärken.

Im allgemeinen läßt sich bezüglich des Pigments vermuten, daß ein kolloides Färbemittel, welches wahrscheinlich bei allen Varietäten dasselbe sein dürfte, vorhanden ist, wobei die verschiedenen Farben durch verschiedene Teilchengrößen verschieden sein dürften; ob es Calcium ist, läßt sich nicht mit Bestimmtheit behaupten, es ist aber immerhin wahrscheinlich.

Steinsalz.

Über die Färbungen des Steinsalzes habe ich früher ausführlich berichtet, und verweise ich auf meine früheren Arbeiten[1]). Spätere Untersuchungen ergaben, daß auch chemisch reines Natriumchlorid durch Radiumstrahlen deutliche Gelbfärbung ergibt; dieses Chlornatrium war durch Neutralisation von

---

[1]) C. Doelter, Das Radium und die Farben, S. 54.

Salzsäure mit reinstem Natriumcarbonat und Eindampfen der Lösung bei mehrmaligem weiteren Umkristallisieren erzielt worden. Man kann daher annehmen, daß auch bei Steinsalz die Radiumfärbung nicht ohne weiteres durch eine Beimengung zu erfolgen braucht, sondern, daß vielleicht Elektrolyse des Chlornatriums die Färbung verursachen kann.

Ich habe seinerzeit die Absicht ausgesprochen, daß ich, ebensowenig wie G. Spezia[1]), der Ansicht beipflichten kann, daß blaues Steinsalz durch Natrium gefärbt sei. Es gelang mir später, mit Kathodenstrahlen bei sehr großem Vakuum deutliche Blaufärbung zu erzielen. Kathodenstrahlen bringen also eine andere Färbung zustande als Radiumstrahlen. Weitere Versuche wurden von mir und H. Sirk unternommen, bei welchen bei einer Temperatur von etwa — 30° Steinsalz mit Polonium bestrahlt wurde. Dies geschah mit einem Platindraht, auf welchen Polonium elektrolytisch niedergeschlagen worden war, und welcher durch ein Steinsalzkristall durchgesteckt wurde. Es ergab sich entsprechend der geringen Reichweite der α-Strahlen eine nur unter dem Mikroskop erkennbare geringe Gelbfärbung rings um den Draht. Auch O. Mügge[2]) erhielt Gelbfärbung durch Auflegen eines Radiumbromidkörnchens auf Steinsalz, welche aber von den drei verschiedenen Strahlen herrühren kann. Eine größere Zahl von Steinsalzen, welche farblos waren, ergab nun bei den neuen Versuchen mit Kathodenstrahlen die Blaubildung[3]). Weitere Versuche in Stickstoff, Wasserstoff und Kohlensäure bei Erhitzen ergaben die Verschiedenheit des Verhaltens von künstlich mit Natriumdampf gefärbtem und von natürlichem; das mit Kathodenstrahlen gefärbte verhielt sich wie das natürliche[4]). Auch bei Bestrahlung mit der Quecksilberbogenlampe ergab sich diese Übereinstimmung. Daher schließe ich aus den Versuchen, daß die Blaufärbung durch Strahlung erzeugt wird, und zwar durch die Kalistrahlen,

---

[1]) G. Spezia, Zentralbl. Min. usw. 1909, S. 398.

[2]) O. Mügge, ebenda 1909, S. 66.

[3]) C. Doelter, Tsch. Min.-petr. Mitt. **30**, 144 (1911).

[4]) C. Doelter, Das Radium und die Farben, S. 53f; Tsch. Min.-petr. Mitt. **30**, 128 (1911).

welche nach Henriot und Vavon[1]) sich ähnlich wie die β-Strahlen verhalten. Sollte dies richtig sein, so müßte sich blaues Steinsalz in der Nähe von Kalimineralien finden, oder blaues Steinsalz kalihaltig sein. Eine andere Möglichkeit wäre, daß wir hier eine Analogie mit Baryt hätten und daß beigemengter kolloider Schwefel das Pigment ist. Sulfate kommen stets mit Steinsalz vor; diese können mit Radiumstrahlen zu Schwefel reduziert werden.

Quarz.

Der Quarz, welcher als Bergkristall farblos ist, kommt in mehreren farbigen Varietäten vor; von den durch Einschlüsse anderer Mineralien, wie Rutil, Chlorit, Strahlstein, Eisenglanz, gefärbten Quarzen wollen wir hier absehen. Die durch Pigmente gefärbten Quarze sind Citrin, Rosenquarz, Amethyst, Rauchquarz, Morion. Die Farbe ist bei Rosenquarz rosenrot, auch blaßrosa, graurosa, der Citrin hat weingelbe bis honiggelbe, auch goldgelbe Farbe, der Amethyst ist violettblau, mehr oder weniger kräftig, der Rauchquarz (Rauchtopas) ist rauchbraun oder nelkenbraun, etwas dunkler, mehr schwarz ist der Morion. Die Frage, ob überall dasselbe Pigment vorhanden ist, kann mit Ausnahme des Amethysts bejaht werden, während vielleicht im Amethyst noch ein zweites Pigment vorhanden sein könnte.

Verhalten bei hohen Temperaturen. Alle Quarzvarietäten mit Pigmenten verfärben sich beim Glühen und werden heller, meistens farblos.

In Luft geglüht, werden Rauchquarze schon bei mäßigem Erhitzen farblos, ebenso Citrin und Rosenquarz. Bei Amethyst werden die helleren wasserhell, während tiefblauviolette hellgelb bleiben, also zur Citrinfarbe neigen. Bei sehr starkem Glühen tritt Trübung ein. In Sauerstoff geglüht, werden Citrin, Rauchquarz und Amethyst klar und farblos, bei starkem Glühen wurde Amethyst opalähnlich.

---

[1]) Henriot und Vavon, C. R. **149**, 30 (1909).

In Leuchtgas werden alle Varietäten entfärbt, Amethyst und Citrin wurden trübweiß und opalisierend bei starkem Glühen.

In Schwefeldampf wurden alle Quarzvarietäten entfärbt. In Wasserstoff tritt ebenfalls Entfärbung ein.

Dagegen wurden in Stickstoff Amethyst teils farblos, teils etwas gelblich, Rosenquarz unverändert, Rauchquarz farblos.

In Salmiakdampf und in Ammoniakgas blieb Rosenquarz unverändert, die anderen entfärbten sich.

Demnach tritt mit Ausnahme des Rosenquarzes in Stickstoff und Ammoniak, welcher unverändert blieb, entweder ganze Entfärbung ein oder für Amethyst Gelblichwerden. Ich beobachtete, daß jedoch die gelbe Farbe dort, wo sie auftritt, bei starkem Glühen wieder schwindet. Das Gelblichwerden trat bei etwa 250° ein.

Im allgemeinen ist der Unterschied kein großer.

K. Simon hat ebenfalls Versuche mit den Quarzvarietäten ausgeführt und fand, daß bei Amethyst in Sauerstoff Entfärbung eintritt. Die Entfärbungstemperatur war nicht überall dieselbe, was wohl auch mit stärkerer oder schwächerer Färbung zusammenhängt. Die Temperatur lag meistens zwischen 300 bis 400°, bei manchen höher, auch er beobachtete bei einzelnen Amethysten Gelbwerden beim Glühen. Goldtopas wurde bei 300 bis 500° entfärbt, Rauchquarz entfärbt sich am leichtesten, nämlich bei 300°.

Im Wasserstoffstrom war Rauchquarz bei 370° farblos.

Es sind auch genaue Glühverlustbestimmungen angestellt worden. L. Wöhler und K. Kraatz-Koschlau fanden 0,09 Proz., was von J. Königsberger[1]) als zu hoch befunden wurde, ebenso fand K. Simon viel geringere Mengen, meistens nur die Hälfte oder ein Drittel bei verschiedenen Amethysten und Rauchquarzen.

E. A. Wülfing[2]) fand, daß im Amethyst das Pigment in unwägbaren Mengen vorhanden war. Er verglich auch die

---

[1]) Siehe Literatur S. 23.

[2]) E. A. Wülfing, Festschrift H. Rosenbusch, S. 50. Stuttgart 1906.

Amethystfarbe mit jener von Methylviolett in Wasser und fand, daß zur Hervorbringung derselben 1 g Violett auf ein Liter Wasser nötig war.

Verhalten gegenüber Strahlen. Die entfärbten Quarzvarietäten nehmen mit Radium rasch wieder ihre frühere Farbe an. Tiefviolettblauer Amethyst und Morion ändern ihre Farbe nicht mehr, offenbar zeigen sie die Sättigungsfarbe. Die helleren Amethyste werden tief violettblau, die schwachbraunen Rauchquarze schwarzbraun, der Rosenquarz wird braun wie der Rauchquarz, der zartgelbe Citrin wird schwarzbraun.

Röntgenstrahlen wirken ähnlich, nur ist die Einwirkung schwächer, so daß die Farbentöne heller sind. Von Interesse ist, daß auch der farblose Bergkristall mit Radiumstrahlen bräunlich wird, wie Rauchquarz.

Ultraviolette Strahlen färben mit Ausnahme des Rosenquarzes, welcher fast farblos wird und welcher schon im Sonnenlicht verblaßt, nur wenig. Nach der Radiumbestrahlung dagegen ist die Wirkung des Bogenlichtes die, den früheren Zustand, wenn auch nur unvollständig, wieder herzustellen. Nur bei Amethyst war die Rückveränderung nicht gelungen. Auch bei Citrin war die Wirkung keine große.

Kathodenstrahlen, über welche wenig Versuche vorliegen, wirken ähnlich wie Röntgenstrahlen. Nach Villard sollen sie Bergkristall schwarz färben. Auffallend war, daß die Quecksilberlampe auf Rosenquarz wenig Wirkung hatte.

Glühen zerstört den Effekt der Strahlen. Wenn man die Radiumbestrahlung in einer Atmosphäre von Sauerstoff vornimmt, so ist die Wirkung der Radiumstrahlen teilweise Null, teilweise sehr geringfügig. Dagegen hatte eine Stickstoffatmosphäre keine Wirkung auf die Radiumfarbe. Nur bei Rosenquarz trat statt der Braunfärbung eine stärkere Rosafärbung ein. Darauf werden wir zurückkommen. Lumineszenz mit Strahlen ist bei ultravioletten nach E. Engelhardt stark, das Licht bläulich, auch braungelb; bei einem geglühten Rauchquarze, Kathodenstrahlen und Radiumstrahlen zeigt sich geringe Lumineszenz.

Färbemittel. Die erste Frage, welche bezüglich des Pigments auftritt, ist die, ob alle die genannten Quarzvarietäten dasselbe Färbemittel besitzen oder verschiedene. Da das Verhalten nicht ganz dasselbe ist, indem Amethyst, abweichend von den übrigen, bei gelindem Glühen gelblich wird und auch Rosenquarz bezüglich des Verhaltens im ultravioletten Licht sich etwas anders verhält, so könnte man zu dem Resultate gelangen, daß verschiedene Färbemittel vorliegen; es können aber wohl auch nur quantitativ verschiedene Färbemittel vorliegen, oder es kann im Amethyst vielleicht noch ein zweites Färbemittel vorliegen. Im allgemeinen dürfte wohl derselbe Stoff vorhanden sein.

Die ältere Ansicht, daß organische Pigmente vorhanden seien, welche sich auf das Vorhandensein von Kohlenwasserstoffen in mancher Quarzvarietät stütze, dürfte auf Grund der Radiumstrahlungsversuche unhaltbar sein. Wir haben es sicher mit anorganischen Färbemitteln zu tun. Die von A. Nabl[1]) vertretene Ansicht, daß das Rhodaneisen das Pigment sei, welche Ansicht er durch analytische Belege zu stützen suchte, dürfte auch auf Grund der Bestrahlungsversuche nicht haltbar sein, da sich Rhodaneisen, wie ich konstatierte, anders verhält.

Vielfach wurde für Amethyst Manganoxyd vermutet, so von M. Berthelot[2]), von K. Simon; diese Ansicht wurde früher von mir auch als wahrscheinlich, namentlich weil manganhaltige Gläser sich unter dem Einfluß der Radiumbestrahlung ähnlich verhalten, bezeichnet. K. Simon[3]) nimmt, wie ich, anorganische Substanz an.

Die Anwesenheit von Manganoxyden ist nicht von der Hand zu weisen, es wäre möglich, daß durch Erhitzen ein farbloses Oxyd entsteht, auch die Radiumfärbung wäre im Einklange mit dem Verhalten manganhaltiger Gläser.

Indessen ist die Färbung wohl auch ohne Manganverbindungen zu erklären. Es dürfte trotz kleiner Abweichungen

---

[1]) A. Nabl, Sitzungsber. Wiener Akad. **108**, IIb, 48 (1899); Tsch. Min.- petr. Mitt. **101**, 273 (1900).

[2]) M. Berthelot, C. R. **143**, 477 (1906).

[3]) K. Simon, l. c.

das Pigment bei den verschiedenen Quarzen dasselbe sein. Nun haben E. Warburg[1]) und F. Tegetmeyer[2]) nachgewiesen, daß der Quarz parallel seiner optischen Achse, nicht aber senkrecht dazu, eine merkliche elektrolytische Leitfähigkeit zeigt, welche sie dem Vorhandensein von Natriumsilikat, welches in feinsten Kanälen parallel dieser Achse verteilt ist, zuschreiben. Ich[3]) untersuchte die Leitfähigkeit von Quarzen bei hoher Temperatur und fand, daß bei 780^0 eine plötzliche Erhöhung des Widerstandes stattfindet und bei erhöhter Temperatur, wahrscheinlich nach gänzlichem Verschwinden dieses Metalles, die normale, geringe Leitfähigkeit der Quarzsubstanz sich zeigt. Es würde dies darauf hinweisen, daß durch die Elektrolyse Natrium frei wird, welches dann beim Siedepunkt dieses Metalles sich verflüchtigt. Nun wissen wir, daß Natriumdampf blau färbt, jedoch kann man sich ganz gut denken, daß fein verteiltes Natrium je nach der Teilchengröße, ähnlich wie es R. Zsigmondy bei Goldlösungen nachgewiesen hat, eine verschiedene Färbung hat. Ferner hat F. Tegetmeyer auch Lithium nachgewiesen, und wäre eine Verschiedenheit auch in dem Vorkommen dieses Elementes neben Natrium möglich. Rosenquarz zeigt Färbungen, wie sie Lithium hervorbringt. Wichtig ist auch das Ergebnis meiner Färbungsversuche mit Radium, wonach in einer Sauerstoffatmosphäre die Wirkung der Radiumstrahlen eine sehr geringe war, der Sauerstoff, welcher hier zu Ozon umgewandelt wird, würde die Elektrolyse des Natriumsilikats bzw. Lithiumsilikats verhindern, da sich das Metall wieder mit Sauerstoff verbinden kann, und auf diese Weise wird die Färbung, welche die Zerlegung des Silikats und Entstehung von Natriumionen (Lithiumionen) verhindert, daher auch keine Färbung.

Auf die Ähnlichkeit der Farbe mancher goldgelben Quarze mit der des mit Radium bestrahlten Steinsalzes sei auch hingewiesen.

---

[1]) E. Warburg und F. Tegetmeyer, Wied. Ann. **32**, 442 (1887); **35**, 463 (1888).

[2]) F. Tegetmeyer, Wied. Ann. **41**, 18 (1890).

[3]) C. Doelter, Sitzungsber. Wiener Akad. **119**, 74 (1910); Min.-Chem. II, 1, S. 135 (1912).

Es ist also wahrscheinlich, daß es Natrium und vielleicht in manchen Fällen daneben Lithium ist, welches in verschiedenen Agglomerationen die Färbung verursacht. Eine künstliche Färbung durch Natrium gelingt allerdings nicht wegen der Undurchdringbarkeit des Quarzes. Da Natriumsilikat jedenfalls bei der Entstehung des Quarzes vorhanden war, so spricht auch dies für dessen Gegenwart im Quarz. Diese Hypothese hat gegenwärtig wohl die größere Wahrscheinlichkeit als die der Manganfärbung.

heat

Korund.

In reinstem Zustande farblos, zeigt die Tonerde in der Natur sehr verschiedene Färbungen. Man muß den Rubin von den übrigen Varietäten, den Saphiren, unterscheiden. Rubin wird die tiefrote Varietät genannt. Der Saphir kann folgende Farben zeigen: Weiß, Blau, Rötlichviolett, Violett, Blaugrün, Grün, Gelb.

Rubin. Beim ~~Erhitzen~~ wird roter Rubin grün, nimmt aber seine ursprüngliche Farbe wieder an. Eine dauernde Verfärbung tritt nicht ein.

Mit Radiumstrahlen wenig Veränderung, nur der mit violettem Stich (Ceylonrubin) wird durch Radium etwas mehr reinrot; unterwirft man ihn dann den ultravioletten Strahlen, so wird die ursprüngliche Färbung wieder hergestellt. Nach diesem Verhalten handelt es sich bei Rubin nicht um eine Radiumfärbung, sondern wohl um eine isomorphe Beimengung. Auffallend ist, daß die natürlichen Rubine sich nicht ganz so verhalten, wie die künstlichen, in welchen als Färbemittel beträchtliche Mengen von Chromoxyd vorhanden sind (vgl. S. 51).

Schon die physikalischen Eigenschaften sind nicht ganz übereinstimmende, indem der Kunstrubin 3,99 für δ, der natürliche 4,02 zeigt. Auch in den Brechungsquotienten zeigen sich kleine Unterschiede. Die Lumineszenz ist etwas verschieden[1]). Mit ultravioletten Strahlen zeigt Rubin sehr starke rote Phosphoreszenz.

---

[1]) R. Brauns, Zentralbl. Min. usw. 1909, S. 676; Aus der Natur 1908/09, S. 650.

Ich fand, daß künstliche Rubine mit Kathodenstrahlen ein anderes Phosphoreszenzlicht zeigen als natürliche, und daß natürliche nicht das starke Nachleuchten haben wie künstliche. Ferner fand ich, daß beim Erhitzen in Kohlenoxyd der natürliche Rubin vorübergehend sich veränderte, der künstliche jedoch nicht.

Was das Färbemittel der natürlichen Rubine anbelangt, so hat A. Miethe[1]) dessen Spektrum untersucht und gefunden, daß bei natürlichen wie künstlichen Absorptionsstreifen auftreten. Immerhin scheinen die erwähnten Verschiedenheiten darauf hinzuweisen, daß im natürlichen Rubin außer dem in beiden vorhandenen Chrom noch ein zweites Färbemittel vorhanden ist, welches vielleicht eine Eisenverbindung sein könnte.

Saphir.

Blauer Saphir wird durch Glühen im Sauerstoffstrom oder schon in Luft farblos, nur der tiefdunkelblaue zeigt geringes Hellwerden. Auch in reduzierenden Gasen zeigt ersterer dasselbe Verhalten.

Sehr bemerkenswert ist sein Verhalten gegenüber Radiumstrahlen. Er wird gelb; davon machen wieder die tiefdunkelblauen eine Ausnahme, indem sie sich fast gar nicht verändern und ihre blaue Farbe behalten; dies zeigen namentlich die von der Iserwiese. Mit Röntgenstrahlen werden blaue Saphire gelbgrün, die tiefdunkelblauen zeigen keine Veränderung. Ultraviolette Strahlen geben den durch Radiumstrahlen gelb gewordenen Saphiren ihre Ursprungsfarbe wieder zurück. Durch Glühen in Sauerstoff nach Radiumbestrahlung wird blauer Saphir ebenfalls farblos, beim Glühen in Stickstoff nach Radiumbestrahlung wird ein solcher hellbläulich. Farblos gewordener Saphir wird durch Radiumstrahlen ebenfalls braungelb. Ultraviolette Strahlen bringen bläuliche Farbe.

Färbt man Saphir durch Radiumstrahlen in Gegenwart einer Sauerstoffatmosphäre, so wird er gelblich, bei Gegenwart einer Stickstoffatmosphäre bräunlichgelb, der Unterschied ist gering.

---

[1]) A. Miethe, Ber. d. Deutsch. phys. Ges. 9, 715 (1907).

Ein anderer hellblauer Saphir wurde bei 600° im Sauerstoffstrom nur heller, mehr gelblich, und der ganz dunkle von der Iserwiese veränderte sich kaum. Nachherige Bestrahlung mit der Quecksilberbogenlampe ergab wieder den früheren Farbenzustand.

Mit Kathodenstrahlen wurde blauer Saphir blaugrünlich mit gelben Flecken.

Der künstliche Saphir, welcher jetzt hergestellt wird, zeigt doch ein etwas abweichendes Verhalten; er wurde bei Behandlung mit Radiumstrahlen mehr violett und zeigte nicht den Übergang in Gelb. Das Kathodenphosphoreszenzlicht von künstlichem Saphir war in schwachem Vakuum blaßblau und ziemlich stark, in starkem Vakuum mehr blauviolett.

Im ultravioletten Licht zeigt Saphir nach E. *Engelhardt* starkes gelbes Phosphoreszenzlicht, künstlicher Saphir, mit Vanadin gefärbt, zeigte sehr starkes gelbes Licht, solcher, welcher mit Chrom und Titan gefärbt war, rotes.

Färbemittel des blauen Saphirs. Die früheren Hypothesen waren unrichtig. Auch auf das Nachahmen der Farbe durch Kobalt, Chrom gegründete Anschauungen sind nicht begründet. Nach den neuesten Forschungen von A. *Verneuil*[1]) wären sowohl die natürlichen, wie auch die künstlichen durch Titan und Eisenoxyd gefärbt. A. *Verneuil* und J. *Moses* analysierten Saphire und fanden:

Saphir von Australien:

Fe_2O_3	0,92 Proz.
TiO_2	0,031 „

Es fehlen Cr_2O_3, P_2O_5, CaO, MgO; SiO_2 Spur.

Saphir von Birma:

Fe_2O_3	0,72 Proz.
TiO_2	0,04 „

Saphir von Montana:

Fe_2O_3	0,56 Proz.
TiO_2	0,058 „
SiO_2	0,10 „

[1]) A. *Verneuil*, C. R. **151**, 1063 (1911).

A. J. Moses[1]) untersuchte die künstlichen Saphire und fand:

Tonerde . .	99,84 Proz.	99,85 Proz.	99,83 Proz.
Eisenoxyd .	Spur	Spur	~~Spur~~ Trace
Titandioxyd .	0,11 „	0,12 „	0,13 „
	99,95 Proz.	99,97 Proz.	99,96 Proz.

Vergleicht man die Analysen von natürlichem und künstlichem Saphir, so findet man einen bedeutenden quantitativen Unterschied. Das Eisenoxyd ist in dem natürlichen in merklichen Mengen, in dem künstlichen nur in Spuren vorhanden, dagegen ist die Titansäure, welche in dem künstlichen über $^1/_{10}$ Proz. ausmacht, in dem natürlichen nur in höchstens $^5/_{100}$ Proz. vorhanden.

Ich vermute eher eine chemische Ähnlichkeit der künstlichen Saphire mit den früher erwähnten tiefdunklen, wie sie auf der Iserwiese vorkommen. Beide werden mit Radiumstrahlen wenig verändert; der Saphir von der Iserwiese kommt mit Titanmineralien vor und dürfte vielleicht mehr Titansäure enthalten als der andere[2]).

Was das spezifische Gewicht der Kunstsaphire anbelangt, so fand es R. Brauns[3]) niedriger als das der natürlichen, während A. J. Moses etwas höhere Zahlen als R. Brauns fand.

Man kann daher nur den Schluß ziehen, daß sowohl Eisenoxyd als auch Titan in beiden vorhanden sind, aber in sehr verschiedenen Mengen. Übrigens scheint in manchen Kunstsaphiren auch Vanadin vorhanden zu sein.

Grüne, gelbe, violette und weiße Saphire. Der violette Saphir wird unter dem Einfluß der Radiumstrahlen mehr braun, während die ultravioletten Strahlen, ebenso wie beim blauen Saphir, die ursprüngliche Farbe wieder herstellen. Bei Gegenwart von Sauerstoff, mit Radiumstrahlen behandelt, wurde er ebenfalls braun. Ein anderer violetter Saphir, den ich mit Radium bestrahlte, wurde mehr violettbräunlich. Die

[1]) A. J. Moses, Amer. J. **30**, 393 (1910).
[2]) J. Blumrich, Mitt. d. Ver. d. Naturfreunde. Reichenberg 1915.
[3]) R. Brauns, Aus der Natur 1910, S. 538.

Radiumfärbung verschwindet auch hier beim Glühen, der Stein wird heller. Auch Glühen im allgemeinen macht violetten Saphir heller, ohne daß er ganz farblos wird.

Von großem Interesse ist das Verhalten des weißen Saphirs. Dieser wird gelb, braungelb bis weingelb.

Künstlicher weißer Saphir, von der deutschen Edelsteingesellschaft hergestellt, wurde zart hellgelb, also weit weniger verändert als natürlicher.

Da der weiße Saphir das reinste Naturprodukt herstellt, so war sein Verhalten wichtig. Reines Aluminiumsesquioxyd wird nun nach meinen Versuchen von Radiumstrahlen gar nicht verändert. Dadurch ist bewiesen, daß eine Beimengung sowohl im natürlichen, als auch im künstlichen Saphir vorliegen muß, und zwar in stärkerem Grade im natürlichen als im künstlichen. Auch die Phosphoreszenz mit Radiumstrahlen tritt bei der chemisch reinen Tonerde nicht ein, aber auch nicht bei dem Kunststein. Nur E. Engelhardt erwähnt mit ultravioletten Strahlen rosa Phosphoreszenz, jedoch schwach bei Tonerde. Diese dürfte von der Reinheit der Tonerde abhängen.

Grünblauer Saphir. Die australischen Saphire zeigen auch blaugrüne Töne. Durch Bestrahlung mit Radiumchlorid erhielt ich mehr grüne Farbe, also entsprechend dem Verhalten des gelben Saphirs, Neigung zum Gelb; dementsprechend färben die ultravioletten Strahlen wieder blau zurück[1]). Glühen macht ihn ebenfalls farblos, wahrscheinlich wird das kolloide Metall wieder oxydiert.

Was nun den gelben Saphir anbelangt, so wird zart gelber mehr gelb, dagegen der stark gelbe nur mehr bräunlich; es scheint, daß die braungelbe Färbung die Sättigungsfarbe ist.

Natur des Pigments der Saphire. Das Verhalten gegenüber Strahlungen macht es wahrscheinlich, daß alle Saphire dasselbe Pigment haben. In den violetten Saphiren kann man annehmen, daß außer dem spezifischen Saphirpigment noch das des Rubins in kleinen Mengen vorliegt,

[1]) Merkwürdigerweise zeigte ein grünblauer Saphir das entgegengesetzte Verhalten, er wurde mehr blau, es spricht dies dafür, daß nur der Dispersitätsgrad verschieden ist.

da der rötliche Stich nicht schwindet, welcher durch das, wie wir sahen, sehr stabile Pigment des Rubins, von welchem wir gesehen haben, daß es wohl isomorph beigemengt ist, verursacht ist.

Was die übrigen Saphire anbelangt, so dürften sie ihre Farbe der verschiedenen Teilchengröße der färbenden Substanz verdanken. Wir sind vorhin zu dem Schluß gelangt, daß wir es mit einer Beimengung in den Saphiren zu tun haben, da die reine wasserfreie Tonerde sich nicht verfärbt. Welcher Natur das Pigment ist, läßt sich jedoch nicht angeben. Organische Substanz ist es sicher nicht. Es dürfte sich um ein Metall handeln, welches durch die Radiumbestrahlung verändert wird.

Aus der chemischen Untersuchung könnte man auf Titan schließen, auch auf eine Titaneisenverbindung. Die Gegenwart von Titan ist aber noch kein Beweis, daß dieses Element oder seine Verbindungen das Färbemittel sind. Es müßte, um dies wahrscheinlich zu machen, auch im weißen Saphir Titan nachgewiesen werden und ebenso in den anderen.

Daß auch Eisenoxyd im gelben Saphir nicht das Färbemittel sein kann, geht aus der Erwägung hervor, daß in diesem Falle beim Erhitzen des gelben Saphirs in reduzierenden Gasen eine Grünfärbung eintreten müßte. Um dies zu erproben, habe ich einen derartigen Versuch ausgeführt. In einem Falle ergab sich keine Veränderung, in einem anderen Falle, in welchem ein gelbgrüner Saphir vorgelegen hatte, wurde die Farbe mehr grünlichgrau. Bei dem reinen gelben trat jedoch keine Veränderung ein; die Temperatur war 600°. Durch ultraviolettes Licht wurde gelbgrüner Saphir, welcher in Sauerstoff bei 600° hell geworden war, mehr blaugrün.

Wichtig ist für diese Frage das Verhalten der reinen Tonerde. Ich habe, wie auch den weißen künstlichen Saphir, so auch möglichst gereinigte, namentlich eisen- und manganfreie Tonerde mit Radiumchlorid bestrahlt. Der weiße künstliche Saphir wurde gelblich, allerdings viel weniger als natürlicher, dagegen war die Tonerde bei weiteren Versuchen unverändert geblieben. Auch zeigen die beiden keine Lumineszenz mit Radiumstrahlen, zum Unterschiede von natürlichen Saphiren.

Daraus läßt sich wohl der Schluß ziehen, daß in den Saphiren, auch im weißen, eine Beimengung die Ursache der Färbung ist, welche im weißen künstlichen Saphir in geringer Menge vorhanden ist, in der reinen Tonerde aber fehlt. Es liegt also wohl eine Beimengung vor, deren Natur jedoch sich nicht bestimmen läßt. Daß dieselbe eine Eisentitanverbindung sei, ist ganz hypothetisch.

Man kann daher nicht mit Sicherheit das Pigment der Saphire angeben und nur so viel sagen, daß eine Beimengung vorliegt, welche für alle Saphire dieselbe sein dürfte und welche ein kolloides, wenig stabiles Pigment ist. Die Sättigungsfarbe ist der gelbe Saphir, zwischen blauem und gelbem steht der grüne Saphir.

Zirkon (Hyazinth).

Die grünen Zirkone müssen von den braunen und roten, welche als Hyazinthe bezeichnet werden, getrennt behandelt werden[1]. Wenden wir uns zuerst zu letzteren.

Die Farbe ist hellrot, orangegelb, honiggelb. Hier müssen auch die farblosen Zirkone oder sehr lichten, welche unter dem Namen Jargon im Edelsteinhandel bekannt sind, behandelt werden.

Früher vermutete man als Färbemittel Kupfer (Sandberger) oder Eisenoxyd (G. Spezia).

Verhalten bei Erhitzung. G. Spezia[2] machte die Beobachtung, daß man bei dem Hyazinth, je nachdem man ihn in einem oxydierenden oder reduzierenden Gas behandelt, die Färbung intensiver gestalten oder diese Färbung entfernen kann.

W. Hermann[3] fand, daß Hyazinth teilweise lichter, teilweise entfärbt wurde, wenn man in Luft glüht, Ähnliches fand er für Sauerstoff. In Leuchtgas wurden gelbe, gelbbraune und braune Kristalle heller, oft farblos, rötlichviolette Kristalle blieben unverändert. In Wasserstoff wurden braune Hyazinthe entfärbt, nach dem Erkalten lichtgrau. In Stickstoff wurde

---

[1] C. Doelter, Edelsteinkunde, S. 121. Leipzig 1893.
[2] G. Spezia, Atti. R. Acc. Torino **34**, 638 (1899).
[3] W. Hermann, l. c.

ein Hyazinth lichter, in Ammoniak entfärbt. Genaue Versuche stellte K. Simon[1]) an. Dunkelkirschrote Hyazinthe wurden in Wasserstoff bei 150° stärker gefärbt. Der Entfärbungsbeginn war bei 290 bis 320°; entfärbt waren sie bei 465 bis 510°; es hängt dies von der Größe der Kristalle ab. Kristalle von Ceylon waren bei 500° entfärbt, nach dem Erkalten waren von den ersteren nur einige farblos, andere grau; von den letztgenannten waren zwei farblos, einer grau, ein vierter zeisiggrün. In Sauerstoff trat die Entfärbung bei etwa 500° ein; nach dem Erkalten waren die Kristalle farblos bzw. gelblichgrau.

Vergleicht man die in Wasserstoff oder Sauerstoff geglühten Steine, so treten in der ersten Gruppe mehr die bleigrauen, in der zweiten mehr die rötlichen hervor. Man kann auch die rötlichen Steine durch Glühen in Wasserstoff bleigrau machen.

Versuche mit Radiumstrahlen. Nach meinen Versuchen wird brauner Hyazinth etwas dunkler, tief gefärbter verändert sich nicht. Durch Radium gefärbter Zirkon wird durch Erhitzen farblos. Bei Gegenwart einer Stickstoffatmosphäre wird Hyazinth ebenfalls dunkelrötlichbraun, bei Gegenwart einer Sauerstoffatmosphäre wird keine Änderung gegenüber dem Verhalten in Luft bemerkbar. Ultraviolette Strahlen nach Radiumbestrahlung färben zinnobergrau. Ähnliches fand K. Simon.

Verhalten farbloser Hyazinthe. Ein farbloser Kristall wird bräunlich. Neuere Versuche ergaben folgendes Resultat: Weiße, fast farblose Zirkone werden durch Radiumstrahlen hyazinthfarben und unterscheiden sich kaum von dem natürlichen Hyazinth, die Farbe schwindet jedoch sowohl bei der Erwärmung als auch bei der Belichtung sehr rasch, was bei natürlichem Hyazinth nur sehr langsam vor sich geht. Dabei ist es von Interesse, daß die natürlichen Hyazinthe sich bei Erhitzung ungleich verhalten, manche werden bedeutend heller, aber andere können hoch erhitzt werden, ohne

---

[1]) K. Simon, l. c., S. 257.

eine Entfärbung zu zeigen. Während R. Strutt noch vor kurzem annahm, daß Zirkon bei 300° entfärbt wird, konnte ich nicht zu diesem Resultat gelangen. Ein Ceyloner Hyazinth wurde beim Glühen in Luft mehr rotbraun, in Wasserstoff auf 550° erhitzt, änderte sich die Farbe, sie ging ins Orange und wurde viel heller; nachherige Bestrahlung mit der Quecksilberlampe hob diese Färbung wieder auf.

Im Sauerstoffstrom bei 600° wurde er mehr rot, auch dann stellten ultraviolette Strahlen die ursprüngliche Farbe her, da mancher beim Glühen sehr hell wurde, andere mehr rot.

Es scheinen sich die Hyazinthe daher verschieden zu verhalten, wie aus meinen neueren Versuchen hervorgeht. Daß aber weißer Zirkon sich bei Bestrahlung genau wie durch Glühen hell gewordener verhält, erscheint jetzt zweifellos.

Meine Versuche stimmen daher nur teilweise mit denen von R. Strutt überein. Dieser scheint das Material von Espailly untersucht zu haben, bei welchem er eine Entfärbung bei 300° beobachtete. Nun wird mit Radium gefärbter weißer Zirkon schon bei 100° entfärbt, während der Ceyloner auch bei 600° nicht ganz entfärbt war. Vergleicht man diese Resultate, so erhellt, daß der vulkanische Hyazinth bezüglich Radiumbestrahlung eine Mittelstellung zwischen dem Ceylonschen, welcher aus granitischen oder syenitischen Gesteinen stammt, und dem künstlichen einnimmt. Man könnte vielleicht aus der geringeren oder größeren Entfärbung auf das Alter schließen. Dagegen scheinen mir die geologischen Schlüsse R. Strutts gewagt.

R. Strutt hatte auch vor kurzem behauptet, die Farbe der Hyazinthe stamme aus der eigenen Radioaktivität. Um diese Hypothese zu prüfen, hatte Herr Prof. Stefan Meyer die Güte, einen weißen Zirkon mit Polonium, welches bekanntlich nur α-Strahlen aussendet, zu bestrahlen, dabei entstand nur eine ganz leise rötliche Färbung, die aber nur eine Oberflächenfarbe war, was ja der bekannten kleinen Reichweite dieser Strahlen nach zu erwarten war.

Verhalten der reinen Zirkonerde. Frühere Versuche mit gereinigter Zirkonerde ergaben einen bräunlichen

Stich, ein neuerlicher Versuch mit thoriumfreier Zirkonerde ergab eine kaum merkliche zarte Tönung. Radioaktivität dieser Zirkonerde (von Kahlbaum) ist nach Dr. H. Sirks Untersuchung nicht bemerkbar. Das würde andeuten, daß die Thorerde in einem gewissen Verhältnis zur Farbe stehen könnte (vgl. S. 91).

Grüner Zirkon.

Der grüne Zirkon nimmt gegenüber den anderen Varietäten dieses Minerals eine besondere Stellung ein. So hat er ein ganz anderes spezifisches Gewicht, auch die optischen Eigenschaften sind etwas verschieden. Während die Radioaktivität der übrigen Zirkone eine geringe ist (abgesehen von den unreinen Zirkonsanden), konstatierten C. Doelter und H. Sirk bei grünem Zirkon eine viel stärkere Radioaktivität.

Was sein Verhalten in der Hitze und gegenüber Strahlungen anbelangt, so finden wir ebenfalls starke Unterschiede.

A. H. Church sah an grünen Steinen beim Schleifen orangefarbene Phosphoreszenz (Tribolumineszenz), Hahn beobachtete Thermolumineszenz. Die grünen (gelbgrünen) Zirkone zeigen beim Glühen wenig Veränderung, werden indessen nach W. Hermann etwas heller. In Wasserstoff wurden dagegen grüne Zirkone etwas dunkler, in Ammoniak etwas lichter. Neuere Versuche in Wasserstoff und Sauerstoff bei 600⁰ ergaben keine merkliche Veränderung.

Die Veränderungen durch Radiumstrahlen sind keine bedeutenden, auch nach dem Glühen nicht. Ich fand, daß graugrüner Zirkon etwas dunkler und mehr gelblichgrün, ein blaugrüner mehr blau wird.

Auch K. Simon hat abweichendes Verhalten konstatiert, so wurden beim Glühen keine Veränderungen bemerkt, mit Radium erhielt er bei Anwendung eines schwachen Präparates keinerlei Veränderung.

Daraus geht hervor, daß grüner (gelbgrüner) Zirkon ein anderes Pigment haben muß als die übrigen. Man wird an eine Beimengung eines stabilen Oxyds denken können. Es läßt sich in demselben Chromoxyd nachweisen neben Eisen-

oxyd, und diese Beimengung ist vielleicht als das Färbemittel zu vermuten.

Silikatgläser.

Die durch Radiumstrahlung erzeugte Farbe der Gläser ist bekannt. Man kann gelbe und braune bis schwarzbraune Farbe einerseits, violettblaue andererseits unterscheiden. Leider ist die chemische Zusammensetzung dieser Gläser, was ihre in sehr kleinen Mengen vorkommenden Bestandteile anbelangt, zu wenig bekannt. Da sehr verschiedene Gläser braun werden, so könnte hier eine Analogie mit Quarz vermutet werden, nämlich vielleicht Elektrolyse von Natriumsilikat. Die violettblaue Farbe wird oft dem Manganoxydul zugeschrieben; jedoch ist das Vorkommen dieses Elementes bzw. seiner Oxyde noch kein Beweis, daß die Farbe diesem Bestandteil zuzuschreiben ist. Es hat sich nämlich gezeigt, daß auch Gläser ohne merklichen Mangangehalt diese Farbe annehmen, wie auch solche, welche wirklich Mangan enthalten. Ein von mir untersuchtes Glas aus der Schottschen Fabrik enthielt Fluor, und könnte man eine Analogie mit Flußspat annehmen.

Die Hypothese von W. Ramsay, nach welcher die Braunfärbung einem Kaligehalt, die Violettfärbung einem Natriumgehalt zuzuschreiben ist, dürfte nicht zutreffen, wie ich bereits früher ausgeführt habe[1]). Manche Bestandteile scheinen keinen Einfluß auszuüben, wie dies das Verhalten des Goldrubinglases zeigt, welches von jenem der goldfreien Gläser nicht abweicht.

Beim Erhitzen zeigen manche braune Gläser eine violette Färbung, ob dies jedoch nur kalihaltige zeigen, ist nicht sichergestellt. Überhaupt müßten ganz genaue Analysen der Gläser vorliegen, um ein Urteil zu fällen.

[1]) C. Doelter, Das Radium und die Farben, S. 48. Dresden 1910.

Siebentes Hauptstück.

Die Entstehung der Mineralpigmente in der Natur.

Die Mineralfarben lassen sich, wenn wir von den idiochromatischen Mineralien absehen, einteilen in primäre, d. h. solche, welche bereits bei der Entstehung der betreffenden Mineralien vorhanden waren, und in sekundäre, welche später entstanden sind.

Zu den primären gehören die isomorph beigemengten, also in fester Lösung befindliche. Alle übrigen sind sekundäre. Drei Hypothesen sind bezüglich der diluten Pigmente, welche wir nach dem heutigen Stande unserer Kenntnisse als Adsorptionen auffassen können, welche nicht dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie folgen, gemacht worden.

In früherer Zeit und auch noch vor kurzem wurde die Ansicht ausgesprochen, daß es sich um organische Beimengungen handle; diese Ansicht ist mit wenigen Ausnahmen durch die Radiumstrahlungsversuche widerlegt. Eine zweite Ansicht ist die, daß es sich um Metalloxyde handle, wobei bei verschiedenen Farben einer Verbindung die Ansicht vorherrschte, daß es sich um verschiedene Metalloxyde handle.

Diesen beiden Ansichten gegenüber stelle ich für die sekundären Pigmente die Theorie der Färbung durch kolloide Bestandteile, bei welchen infolge verschiedener Teilchengröße die Färbung eines Minerals bei ein und demselben Pigment verschieden ausfallen kann, entgegen. Diese Farben sind Nachfarben oder sekundäre Farben.

Primäre Färbungen.

Die isomorph beigemengten Färbemittel der Mineralien entstehen bereits bei der Bildung derselben. Die betreffenden Lösungen enthalten kleine Beimengungen von Metalloxyden, welche die Färbung veranlassen. So, wie wir beispielsweise dem farblosen Kalialaun durch mehr oder weniger große Mengen von Chromalaun die verschiedensten Farbentöne geben können, vom zartesten Violett bis zum dunkelsten Schwarzviolett, so

werden die verschiedensten Verbindungen durch Zusatz eines farbigen, isomorphen Oxyds eine mehr oder weniger intensive Farbe annehmen können. So sind Silikate, wie Granat, Epidot, Axinit, Augit, entstanden, je nachdem die farblose Tonerde, durch Eisenoxyd, Manganoxyd, Chromoxyd braun, rotbraun, grün gefärbt wird.

Diese Stoffe waren schon bei der Bildung der Mineralien, sei es, daß sie sich aus Schmelzfluß oder aus wässerigen Lösungen bildeten, vorhanden. Solche Farbstoffe werden sich durch große Stabilität auszeichnen und in reduzierenden oder oxydierenden Gasen ändern können, wenn durch diese Reduktionen oder Oxyde durchgeführt werden, oder wenn durch Oxydation höhere Oxydationsstufen entstehen.

Allerdings ist noch ein zweiter Fall möglich, daß nämlich ein und dasselbe Oxyd, je nach der Menge desselben, verschiedene Farbe aufweist. So färben gewisse Mengen, wie sie bei dem künstlichen Rubin verwendet werden (siehe S. 28), die farblose Tonerde rot, große Mengen jedoch grün, wie ich experimentell feststellen konnte. Es können daher speziell mit Chromoxyd rote und grüne Varietäten erzeugt werden, je nach der vorhandenen Menge des Färbemittels. Vielleicht ist dies auch bei Granat der Fall, da der Pyrop, welcher außer Eisenoxydul und Eisenoxyd auch Chromoxyd enthält, rot ist, während der reine Chromgranat, der Uwarowit, tiefgrün ist und der sogenannte Demantoid, welcher Eisenoxydul und etwas Chrom enthält, gelbgrün ist. Leider liegen bislang zu wenig Untersuchungen gerade in diesem interessanten Falle vor, um eine Entscheidung treffen zu können. Eine nachträgliche Veränderung dürfte bei isomorph beigemengten Färbemitteln wohl nur ausnahmsweise eintreten, besonders bei der Zersetzung des betreffenden Minerals, wo es sich jedoch nicht um eine Veränderung des Färbemittels allein, sondern um Veränderung der ganzen Verbindung und teilweise Zerstörung derselben handelt.

Im allgemeinen werden wir die Farbe beobachten, welche das Mineral bei seiner Entstehung besaß, abgesehen von der Umwandlung desselben, welche alle Eigenschaften, darunter

auch die Farbe, verändert. Daher sind solche Veränderungen häufig gerade an der Farbe kenntlich.

In eine ganz andere Kategorie gehören die diluten Pigmente. Sie können allerdings auch durch Beimengung schon bei der Entstehung des betreffenden Minerals entstehen, und man kann auch künstlich solche Färbungen hervorbringen (vgl. S. 17). Auch in der Natur kann man für diese Art der Entstehung der Farbe Beispiele anführen, dies dürfte dort zutreffen, wo, was allerdings selten der Fall ist, organische Farbstoffe vorliegen. So kennt man gelbes und braunes Steinsalz, welches diese Färbung einer Beimengung von Petroleum verdankt, auch Kalkspat kann durch Bitumen dunkel gefärbt werden.

Im allgemeinen werden solche Färbungen selten sein, da die frühere ziemlich allgemein gültige Theorie, nach welcher organische Pigmente in den meisten farbigen Mineralien vorhanden sind, wohl heute widerlegt ist (vgl. S. 17).

Farbe und Paragenesis der Mineralien. Man hat früher den Fehler begangen, die Farben ganz allgemein auf einige wenige Beimengungen zurückzuführen, und zwar gilt dies sowohl bei den durch feste Lösungen herbeigeführten Färbungen als auch bei diluten Pigmenten. Besonders gilt das, sofern nicht organische Färbemittel herangezogen wurden, für Chromoxyd und Manganoxyde. (Siehe die historische Übersicht im Hauptstück I.)

Grüne Farben wurden dem Chromoxyd, rote den Manganoxyden zugeschrieben. Bei diluten Färbemitteln ist dies ganz falsch, aber auch bei den in fester Lösung befindlichen muß vor einer solchen Verallgemeinerung gewarnt werden. So wollte K. Redlich[1]) alle grünlichen Talke mit Chromoxyd gefärbt wissen. Hier ist nun die Paragenesis wichtig. Die Vergesellschaftung eines Minerals mit einem Chrommineral, z. B. Talk mit chromhaltigem Serpentin, erklärt ganz gut die grüne Färbung, welche durch Chromoxyd entsteht, wo aber dieses fehlt, wird man erst das Färbemittel, welches Eisenoxydul,

---

[1]) K. Redlich, Zentralbl. Min. 1914, S. 65.

Nickeloxydul und vielleicht überhaupt ein anderes Oxyd sein kann, feststellen müssen, wobei die Paragenesis von großer Wichtigkeit ist. So wissen wir auch, daß der Pyrop, der chromhaltig ist, in Gesellschaft chromhaltiger Serpentine auftritt. Die lithiumhaltigen Mineralien, Lithionglimmer, Lithionturmalin und andere treten zusammen auf und zeigen dieselbe Farbe.

Es ließen sich noch andere Beispiele anführen, welche zeigen, daß die Paragenesis für die Frage nach der Farbe wichtig ist, und daß man sich hüten muß, verallgemeinernde Schlüsse auf das Färbemittel aus der Farbe allein zu ziehen.

Sekundäre Färbungen.

Abgesehen von solchen Fällen, in denen durch Zersetzung der betreffenden Mineralien eine Farbenveränderung eintritt, gibt es, wie wir heute mit ziemlicher Sicherheit behaupten können, eine sekundäre Färbung, welche ohne Veränderung des das Pigment enthaltenden Minerals eintritt und welche sich nur auf das Pigment selbst bezieht. Das betreffende Mineral, welches wir als den Wirt bezeichnen können, ist in diesem Falle ganz unverändert. Die Veränderung kann eine chemische sein oder nur eine molekulare. Sie entsteht wahrscheinlich nicht durch oxydierende oder reduzierende Prozesse oder beispielsweise, wie wir es experimentell vornehmen können, durch Einwirkung von reduzierenden bzw. oxydierenden Gasen.

Allerdings kann auch bisweilen eine chemische Veränderung des Pigments vorliegen, z. B. eine Oxydationswirkung, oder umgekehrt eine Reduktion von höheren Oxyden zu niederen, oder gar eine Reduktion zum Metall. Hierher gehören aber besonders die Farbenveränderungen durch molekulare Veränderungen, wie Bildung einer kolloiden Phase aus einer kristallinen Phase, oder auch umgekehrt. Endlich genügt zu einem Farbenumschlag auch eine Veränderung der Teilchengröße, d. h. des Dispersitätsgrades der kolloiden (flüssigen oder auch festen) Lösung. Solche Veränderungen werden durch Temperaturerhöhungen oder durch Strahlungen hervorgebracht, wobei die ultravioletten, die Kathoden-' Anoden- und die

Röntgen- und Radiumstrahlen in Betracht kommen. In der Natur wirken, wenn auch schwächer als die im Laboratorium verwendeten ultravioletten Strahlen, die Sonnenstrahlen. Wenn aber in der Natur die Wirkung eine sehr schwache ist, so steht hier die Zeit zur Verfügung, welche denselben Effekt ausüben kann wie die stärkeren Mittel des Experimentators.

Veränderungen können in der Natur auch durch Temperaturveränderung, also durch Erhitzung vor sich gehen, und daß dies möglich ist, wurde bereits früher erwähnt (vgl. S. 37).

Die wichtigsten Veränderungen sind neben den oben erwähnten die durch Radiumstrahlen. Diese können ihren Ursprung verdanken radioaktiver Luft, radioaktiven Quellen, dann der Nachbarschaft der in der Natur weit verbreiteten radioaktiven Mineralien, endlich der Einwirkung von Einschlüssen solcher Mineralien.

Durch viele Untersuchungen hat es sich herausgestellt, daß die meisten Gesteine radioaktiv sind, daß zahlreiche Mineralquellen diese Eigenschaft besitzen, so daß wir um die Quellen der Radiumstrahlen nicht verlegen sind. Daß diese Radiumstrahlen Färbungen hervorbringen können, ist andererseits wieder durch Versuche erwiesen. Viele Mineralien, welche im reinen Zustande farblos sind, kommen in der Natur als farblose nur selten vor, sie sind meistens gefärbt. Andererseits wissen wir, daß die durch Strahlungen erzeugten Färbungen wieder unter dem Einfluß des Lichtes, speziell der ultravioletten Strahlen verschwinden können. Es ist daher auch in der Natur möglich, daß ein gefärbtes Mineral auf diese Weise wieder farblos wird.

Wenn wir die Farben und ihre Entstehung in der Natur erklären wollen, treten uns folgende Gesichtspunkte entgegen. 1. Sind diese Farben durch die benachbarten radioaktiven Stoffe erzeugt oder durch in den Mineralien selbst enthaltene? 2. Worin besteht die Veränderung durch Strahlung und wie werden die Farben erzeugt? 3. Handelt es sich um chemische Wirkungen, um Oxydationen, Reduktionen von Verbindungen oder um molekulare Umlagerung des Pigments?

Was die erste Frage anbelangt, so ist sie zu lösen, wenn wir wissen, welche von den drei hier in Betracht kommenden

Strahlen die Verfärbungen bewirken. Man hat bisher angenommen, daß nur die β- und γ-Strahlen in Betracht kommen könnten. Von R. Strutt[1]) stammt aus der neuesten Zeit eine Hypothese über den Ursprung der Farbe des Zirkons, wonach seine Farbe auch der eigenen Aktivität zu verdanken wäre. Es wurde bereits S. 82 diese Hypothese geprüft und gefunden, daß man die Farbe des Hyazinths auch bei farblosen Zirkonen erzeugen kann, welche nicht radioaktiv sind. Bei diesen Versuchen waren nur β- und γ-Strahlen möglich, da keine Emanation vorhanden war. Indessen ist es nicht ausgeschlossen, daß Einschlüsse von radioaktiver Substanz, wenn sie in dem Mineral allgemein verbreitet wären, denselben Effekt herbeiführen könnten, wie die anderen Strahlen. Da die Reichweite der α-Strahlen eine sehr geringfügige ist, so müßte die radioaktive Substanz im ganzen Kristall regelmäßig verbreitet sein. Nun ist aber Zirkon, mit Ausnahme des grünen, nur schwach radioaktiv. Es kommt also hauptsächlich darauf an, ob farbloser Zirkon radioaktiv ist.

Was dann die anderen Mineralien anbelangt, so dürfte reiner Korund kaum merklich radioaktiv sein, dessen Färbungen könnten daher schwerlich von der eigenen radioaktiven Substanz herrühren. Auch Topas, Kunzit sind nicht als radioaktive Mineralien bekannt. Der Quarz zeigt allerdings eine schwache Radioaktivität.

Zur Entscheidung könnten radioaktive Mineralien herangezogen werden, welche derartige verschiedene Farbentöne zeigen. Die am stärksten radioaktiven Mineralien sind zum Teil undurchsichtig, zum Teil eigenfarbig, eignen sich also nicht zur Entscheidung der Frage. Dazu kann man den stärker radioaktiven Monazit benutzen; die schwach radioaktiven müßten licht, die stark radioaktiven dunkel gefärbt sein und durch Erhitzung hell werden. Leider sind die verschiedenen Varietäten des Monazits noch zu wenig in diesem Zusammenhange studiert. Der sehr schwach radioaktive Monazit von

[1]) R. Strutt, Proc. Roy. Soc. 89, A, 405 (1914). Daß Mineralien durch Einschlüsse radioaktiver Stoffe gefärbt sein können, habe ich bereits 1911 behauptet. Siehe C. Doelter, Mineral. Taschenbuch, S. 125. Wien 1911.

Mölland ist gelb[1]). Aus meinen Versuchen zeigt sich jedoch, daß Monazit keine Radiumfärbung zeigt.

Demnach läßt sich die Hypothese, daß in manchen Fällen die Farbe durch Einschlüsse zustande kommt, nicht abweisen, jedoch ist die zweite Hypothese, daß durch benachbarte radioaktive Gesteine und Begleitmineralien, sowie durch solche Quellen die Farbe zustande kommt, in den meisten Fällen die wahrscheinlichere.

Hierbei kommt in Frage, welche der beiden Strahlen, die übrig bleiben, die färbenden sind. Die größte Reichweite haben die γ-Strahlen, und diese könnten daher auf größere Entfernungen wirken, während die β-Strahlen, deren Reichweite etwa 0,5 cm ist, nur in inniger Berührung einen Einfluß haben könnten.

Durch meine Versuche mit Röntgenstrahlen ist nun nachgewiesen, daß diese eine färbende Wirkung haben, und ein Versuch, welchen C. Doelter und H. Sirk[2]) mit einem großen dicken Bergkristall unternahmen, zeigte deutlich, daß beide Strahlen eine Wirkung haben können. Ein Teil dieses Bergkristalls ist viel dunkler gefärbt als der zweite, nämlich jener, in welchem infolge geringer Entfernung von der Bestrahlungsquelle (Radiumchlorid) von den beiden Arten von Strahlen getroffen werden konnte. Aber auch der nur von γ-Strahlen getroffene war deutlich und stark gefärbt. Ein ebenso deutliches Bild ergab sich bei der Bestrahlung eines weißen Glaswürfels. Dieser war unten und seitlich mit 1 g und 0,5 g Radiumchlorid bestrahlt worden und das Bild, welches dieser Glaswürfel ergab, zeigt deutlich die stärkere Mitwirkung der β-Strahlen und die immer noch merkliche Wirkung der γ-Strahlen allein (Fig. 2). Ähnliches ergab sich bei einem farblosen Zirkonkristall, welcher dort, wo die beiden Strahlen wirkten, viel intensiver gefärbt ist als dort, wo nur die weiter reichenden γ-Strahlen allein eine Wirkung haben konnten.

Durch diese Versuche ist es nun entschieden, daß beide Strahlen wirken können. Dabei können sowohl Begleitmineralien

---

[1]) J. Schetelig, N. J. Min. 1913, II, S. 41.

[2]) C. Doelter und H. Sirk, Sitzungsber. Wiener Akad. **119**, IIa, 1092 (1910).

als radioaktive Quellen in Betracht kommen, als auch Gesteine und Mineralien, die sich in der Nachbarschaft befanden.

Viel schwieriger ist es, zu bestimmen, ob die Veränderung der Farben durch chemische Veränderungen oder durch molekulare Umwandlungen, und ob die Färbungen durch Beimengungen verursacht sind. Die chemische Wirkung der verschiedenen Agenzien, namentlich der Strahlungen, scheint darin zu bestehen, daß eine Ionisierung eintritt und daß vielleicht die Bildung eines kolloiden Metalls die Färbung verursacht, wie bei der in der Kolloidchemie bekannten Methode, Kolloide durch

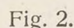
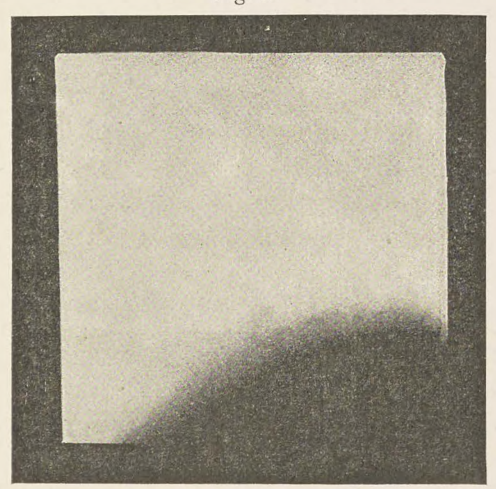


Fig. 2.



elektrische Zerstäubung darzustellen. Siehe darüber die Arbeiten von G. Bredig, F. Ehrenhaft, J. Billitzer, G. Bredig und F. Haber, A. Müller und R. Nowakowsky u. a., welche in den Lehrbüchern der Kolloidchemie verzeichnet sind.

Ferner können durch Strahlungen, sowohl Radium- als auch ultraviolette Strahlen, Umwandlungen kolloider Phasen in kristalline bewirkt werden, die mit einer Änderung der Farbe verbunden sind. Endlich genügt, wie schon wiederholt bemerkt, die Veränderung der Teilchengröße, um einen Farbenumschlag hervorzubringen. Wir ersehen daraus, daß verschiedene Farben eines Minerals nicht durch chemisch verschiedene Pigmente

hervorgebracht werden müssen, sondern einem Pigment zu verdanken sind. So erklärt sich auch die bei Saphir beobachtete dilute Färbung verschiedener Stellen eines und desselben Kristalles, wobei keineswegs die Notwendigkeit einer Annahme verschiedener Pigmente vorhanden ist.

Eine Frage, welche sich nicht allgemein entscheiden läßt, die bei verschiedenen Stoffen auch verschieden beantwortet werden dürfte, ist die, ob es Beimengungen sind, welche durch die Elektrolyse das kolloide Pigment liefern, oder ob die Substanz selbst der betreffenden Verbindung das Pigment liefert. Sie kann entschieden werden, wenn es sich ergibt, daß die reineren Stoffe keine oder nur geringe Färbung durch Strahlung erzeugen. Wo dies nicht zutrifft, und wir haben einzelne Fälle beobachtet, wird man zu dem Schlusse gelangen, daß keine Beimengung vorhanden ist. Im gegenteiligen Falle wird man auf Beimengungen mit mehr Recht schließen können.

Selbstverständlich kann auch beides gleichzeitig denkbar sein.

Es kann auch der Fall eintreten, daß sekundäre Färbung mit primärer kombiniert erscheint. Dies dürfte vielleicht bei Turmalin der Fall sein, welcher zum Teil durch isomorphe Färbung gefärbt erscheint, sich jedoch in einigen Fällen durch Temperaturerhöhung und Strahlung verändert. Man kann sich hier vorstellen, daß neben der ursprünglichen Färbung eine sekundäre durch die früher besprochenen Agenzien sich einstellt. Ähnliches könnte in geringerem Maße bei einzelnen Diamanten (siehe S. 55) und bei Pyrop möglich sein, auch bei grünem Zirkon, Hiddenit. Die Daten wurden schon im sechsten Hauptstück angegeben.

Veränderungen durch Temperaturerhöhung in der Natur.

Zu besprechen wären endlich die Veränderungen sekundärer Färbungen bei Temperaturerhöhung nach der Entstehung der Farbe. Diese Frage wurde neulich auch durch R. Strutt[1]) behandelt, speziell bei Zirkon.

---

[1]) R. Strutt, Proc. Roy. Soc. **89**, A, 405 (1914).

Es ist bekannt, daß die Radiumfärbung bei geringer Temperaturerhöhung, die bei verschiedenen Mineralien nicht dieselbe ist, wieder verschwindet. Oft ist dies schon unter 100⁰ der Fall, in anderen Fällen bei höherer Temperatur. Dabei zeigt es sich, daß die künstlich durch Bestrahlung erzeugten Farben sich bei niedrigerer Temperatur verlieren, wie die natürlichen. Eine Ursache läßt sich bei der sonst vollständigen Übereinstimmung der Farbe nicht geben; jedenfalls ist die künstlich rasch entstandene Farbe nicht so stabil wie die in der Natur äußerst langsam entstandene. Dasselbe gilt für die Wirkung der ultravioletten Strahlen, welche nach Radiumbestrahlung meistens ungemein rasch verschwindet, während die natürlichen Farben sehr widerstandsfähig sind. Offenbar ist dabei die Zeit maßgebend; die langsam erworbene Farbe verschwindet viel langsamer als die durch rasche und starke Einwirkung erzielte.

Aus den Farben darf man keine Schlüsse auf die Entstehungstemperatur ziehen. Man findet rote Zirkone in vulkanischen Gesteinen. Ebenso kommt blauer Saphir bisweilen in Basalt vor, die Entstehungstemperatur dieser Gesteine muß jedoch nahe 1000⁰ betragen haben, bei welcher alle die betreffenden Mineralien ihre Farbe verlieren. Das Vorkommen dieser Färbungen der Bestandteile vulkanischer Gesteine läßt sich aber einfach durch die Wiederkehr der betreffenden Färbungen erklären, wobei es nicht einmal notwendig ist, wie R. Strutt meint, anzunehmen, daß durch die eigene Radioaktivität des Hyazinths die Farbe wiederkehrt.

Es genügt, auf die konstatierte Radioaktivität des Basalts, dann auf die radioaktiven Quellen und andere Ursachen der Radioaktivität hinzuweisen, welche später nach Erkaltung der Gesteinsmasse einwirken und dem bei seiner Entstehung sicher farblosen Stoff die Färbung verleihen. Die pleochroitischen Höfe sind sicher erst nach Erkaltung des Gesteins entstanden, diese sind durch die Radioaktivität von Einschlüssen entstanden, wie S. 47 gezeigt wurde.

Die gelbe Farbe des Korunds kann auch in der Natur nachträglich entstanden sein, während die blaue sich aus dem

gelb gefärbten durch Sonnenstrahlung entwickeln kann, wenn diese Einwirkung lange andauert.

Bei einzelnen Mineralien wissen wir, daß sie einer hohen Temperatur niemals ausgesetzt waren, so z. B. bei Flußspat, welcher bei etwa 200⁰ nach meinen Versuchen stets zerspringt.

Radioaktivität und Farbe. Wenn die Hypothese R. Strutts richtig wäre, so müßten besonders die radioaktiven Mineralien intensive Farbe zeigen. Dies ist zum Teil der Fall, einzelne Daten wurden bereits aufgezählt. Untersucht man jedoch näher, so findet man, daß in vielen Fällen es sich um eine Eigenfarbe handelt. Läge eine durch Strahlung erzeugte vor, so müßte die Farbe schwinden, was jedoch in den untersuchten Fällen nicht zutrifft. So hat der am stärksten unter den Zirkonvarietäten radioaktive grüne keine Radiumfarbe. Der Rutil, welcher als Einschluß pleochroitische Höfe verursacht, hat eine Eigenfärbung, welche beim Glühen nicht verschwindet. Ebenso hat Monazit keine Radiumfärbung. Quarz ist nach R. Strutt allerdings schwach radioaktiv, aber es scheint, daß es sich um solche Quarze handelt, welche unrein sind. Reiner Quarz ist nicht radioaktiv.

Korund zeigt keine Radioaktivität. So ließen sich noch weitere Beispiele anführen, aus denen hervorgeht, daß viele radioaktive Mineralien nicht die Färbung zeigen, welche durch den Einfluß von Strahlungen erzeugt wird, wie auch andererseits gerade solche Färbungen zeigende Mineralien keine Radioaktivität aufweisen. Die Ansicht Strutts müßte also, falls sie überhaupt richtig ist, in ihrer Anwendung auf ganz vereinzelte Fälle beschränkt werden.

Demnach entstehen die hier in Betracht kommenden Färbungen zumeist nicht durch die eigene Radioaktivität, sondern durch die benachbarten Mineralien, oder durch die radioaktiven Gesteine, in welchen sie vorkommen, oder endlich durch radioaktive Quellen.

Bisher erschienene Hefte
der

Sammlung Vieweg

Heft 1. Dr. Robert Pohl und Dr. P. Pringsheim-Berlin: *Die lichtelektrischen Erscheinungen.* Mit 36 Abbildungen. M. 3,—.

Heft 2. Dr. C. Freiherr von Girsewald-Berlin-Halensee: *Peroxyde und Persalze.* M. 2,40.

Heft 3. Diplomingenieur Paul Béjeuhr-Charlottenburg: *Der Blériot-Flugapparat und seine Benutzung durch Pégoud vom Standpunkte des Ingenieurs.* Mit 26 Abbildungen. M. 2,—.

Heft 4. Dr. Stanislaw Loria-Krakau: *Die Lichtbrechung in Gasen als physikalisches und chemisches Problem.* Mit 3 Abbildungen und 1 Tafel. M. 3,—.

Heft 5. Professor Dr. A. Gockel-Freiburg i. d. Schweiz: *Die Radioaktivität von Boden und Quellen.* Mit 10 Abbildungen. M. 3,—.

Heft 6. Ingenieur D. Sidersky-Paris: *Brennereifragen: Kontinuierliche Gärung der Rübensäfte. — Kontinuierliche Destillation und Rektifikation.* Mit 24 Abbildungen. M. 1,60.

Heft 7. Hofrat Professor Dr. Ed. Donath und Dr. A. Gröger-Brünn: *Die flüssigen Brennstoffe, ihre Bedeutung und Beschaffung.* Mit 1 Abbildung. M. 2,—.

Heft 8. Geh. Reg.-Rat, Professor Dr. Max B. Weinstein-Berlin: *Kräfte und Spannungen. Das Gravitations- und Strahlenfeld.* M. 2,—.

Heft 9/10. Geh. Reg.-Rat, Professor Dr. O. Lummer-Breslau: *Verflüssigung der Kohle und Herstellung der Sonnentemperatur.* Mit 50 Abbildungen. M. 5,—.

Heft 11. Dr. E. Przybyllok: *Polhöhen-Schwankungen.* Mit 8 Abbildungen. M. 1,60.

Heft 12. Professor Dr. Albert Oppel-Halle a. S.: *Gewebekulturen.* Mit 32 Abbildungen. M. 3,—.

Heft 13. Dr. Wilhelm Foerster-Berlin: *Kalenderwesen und Kalenderreform.* M. 1,60.

Heft 14. Dr. O. Zoth-Graz: *Über die Natur der Mischfarben auf Grund der Undulationshypothese.* Mit 3 Textfiguren und 10 Kurventafeln. M. 2,80.

Heft 15. Dr. Siegfried Valentiner-Clausthal: *Die Grundlagen der Quantentheorie in elementarer Darstellung.* Mit 8 Abbildungen. M. 2,60.

Wenden!

X Rays < 1000 Å .1 Å.U. to 1000 Å.U.

Bisher erschienene Hefte

der

Sammlung Vieweg

ferner:

Heft 16. Dr. Siegfried Valentiner-Clausthal: *Anwendung der Quantenhypothese in der kinetischen Theorie der festen Körper und der Gase. In elementarer Darstellung.* Mit 4 Abbildungen. M. 2,60.

Heft 17. Dr. Hans Witte-Wolfenbüttel: *Raum und Zeit im Lichte der neueren Physik.* Mit 17 Abbildungen. M. 2,80.

Heft 18. Dr. Erich Hupka-Tsingtau: *Die Interferenz der Röntgenstrahlen.* Mit 33 Abbildungen und 1 Doppeltafel in Lichtdruck. M. 2,60.

Heft 19. Prof. Dr. Robert Kremann-Graz: *Die elektrolytische Darstellung von Legierungen aus wässerigen Lösungen.* Mit 20 Abbildungen. M. 2,40.

Heft 20. Dr. Erik Liebreich-Berlin: *Rost und Rostschutz.* Mit 22 Abbildungen. M. 3,20.

Heft 21. Prof. Dr. Bruno Glatzel-Berlin: *Elektrische Methoden der Momentphotographie.* Mit dem Bild des Verfassers und 51 Abbildungen. M. 3,60.

Heft 22. Prof. Dr. med. et phil. Carl Oppenheimer-Berlin: *Stoffwechselfermente.* M. 2,80.

Heft 23. Dr. Alfred Wegener-Marburg: *Die Entstehung der Kontinente und Ozeane.* Mit 20 Abbildungen. M. 3,20.

Heft 24. Dr. W. Fahrion-Feuerbach-Stuttgart: *Die Härtung der Fette.* Mit 4 Abbildungen. M. 3,—.

Heft 25. Prof. Dr. A. Wassmuth-Graz: *Grundlagen und Anwendungen der statistischen Mechanik.* Mit 4 Abbildungen. M. 2,80.

Heft 26. Dr. A. Lipschütz-Bern: *Zur allgemeinen Physiologie des Hungers.* Mit 39 Abbildungen. M. 3,—.

Heft 27. Prof. Dr. C. Doelter-Wien: *Die Farben der Mineralien, insbesondere der Edelsteine.* Mit 2 Abbildungen. M. 3,—.

Heft 28. Dr. W. Fahrion-Feuerbach-Stuttgart: *Neuere Gerbemethoden und Gerbetheorien.* M. 4,—.

Heft 29. Dr. Erik Hägglund-Bergvik (Schweden): *Die Sulfitablauge und ihre Verarbeitung auf Alkohol.* Mit 6 Abbild. M. 2,—.

Heft 30. Dr. techn. M. Vidmar-Laibach: *Moderne Transformatorenfragen.* Mit 10 Abbildungen. M. 2,80.